

Simulation atomistique de cristaux liquides

par

Clément Wespiser

Mémoire présenté au département de chimie
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.)

FACULTÉ des SCIENCES
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, mars 2017

Le 31/03/2017

le jury a accepté le mémoire de Clément Wespiser dans sa version finale.

Membres du jury

Professeur Armand Soldera
Directeur de recherche
Université de Sherbrooke
Département de chimie

Professeur Yue Zhao
Évaluateur interne
Université de Sherbrooke
Département de chimie

Professeur Patrick Ayotte
Président rapporteur
Université de Sherbrooke
Département de chimie

High Tech, Low Life

SOMMAIRE

Les cristaux liquides constituent un état de la matière intermédiaire entre les solides et les liquides. De ce fait, ils allient à la fois la fluidité des liquides et les propriétés anisotropes des solides. Ce qui les rend à la fois excitants et compliqués à étudier est leur grande diversité. En effet, il existe plus d'une dizaine de phases différentes, chacune caractérisée par une structure et des propriétés particulières. De plus, de petits changements dans la structure des molécules peuvent mener à un polymorphisme liquide cristallin modifié ou des intervalles de stabilité thermique bien différents.

Au sein du laboratoire, pour essayer d'y voir plus clair et de comprendre quels sont les facteurs microscopiques qui influencent le polymorphisme liquide cristallin, une technique relativement récente a été utilisée. Il s'agit de la dynamique moléculaire au niveau atomistique. Cet outil permet d'étudier des molécules dans des conditions qui tendent à représenter au mieux des conditions expérimentales, avec une température, une pression, une densité, etc. En simulant des systèmes qui ont été caractérisés expérimentalement, des corrélations entre le comportement expérimental et simulé peuvent être extraites.

L'hypothèse que nous souhaitons vérifier dans ces travaux est la suivante : les variations de l'énergie non liante de Coulomb, un terme énergétique qui peut être extrait des simulations, peuvent être corrélées à des observations expérimentales. Cette hypothèse se base sur les travaux précédents effectués au sein du laboratoire sur la phase smectique C (SmC). Dans ces travaux, la plage de stabilité thermique de la phase SmC a été corrélée aux valeurs des énergies non liantes de Coulomb. Dans le cadre de cette étude, le même protocole de simulation est utilisé pour étudier la phase smectique A (SmA), dans le but de confirmer les observations faites sur la phase SmC.

Pour ce faire, deux familles de mésogènes (molécules possédant une ou plusieurs phases liquides cristallines dans leurs polymorphisme) sont étudiées. Ces deux familles diffèrent par de petits détails structuraux qui ont pourtant une grande influence sur le polymorphisme expérimental. Il s'agit, dans le cas de ces deux familles, de la longueur d'une chaîne alkyle ou alkoxy sur le mésogène. Pour la

première famille de mésogènes, le type de phase SmA observé est différent selon la longueur de la chaîne. Pour la deuxième famille, des mésogènes formés par liaison halogène, il a été observé expérimentalement que la longueur de la chaîne a un impact sur la plage de stabilité thermique de la phase SmA. Ces deux familles sont donc tout à fait appropriées pour une étude par simulation au niveau atomistique.

En ce qui concerne les résultats de la première famille, le mésogène présentant une phase SmA différente des autres mésogènes est associé à une énergie de Coulomb également différente. Pour relier ces énergies à l'organisation des molécules au sein des phases, un raisonnement basé sur la dépendance en distance de cette interaction est utilisé. Si une attraction existe entre les mésogènes, une énergie relativement plus basse correspond à des mésogènes plus proches les uns des autres. Au contraire, si les molécules ont tendance à s'éloigner les unes des autres, une énergie relativement plus élevée correspond à une distance intermoléculaire plus faible. Nous avons pu tirer des conclusions quant aux positions relatives des mésogènes et montrer qu'elles pouvaient être reliées à la phase observée expérimentalement.

Pour la deuxième famille, nous observons que le mésogène avec la plage de stabilité thermique la plus grande est celui pour lequel les énergies de Coulomb sont les plus faibles, donc celui pour lequel l'arrangement initial imposé (arrangement SmA) est le plus stable énergétiquement.

Ces deux projets d'étude de la phase SmA montrent que l'hypothèse mise de l'avant dans les travaux précédents portant sur la phase SmC est vérifiée. La combinaison simulation/expérience fournit des données sur les deux échelles nécessaires, à savoir la molécule et la phase macroscopique, pour essayer d'identifier les liens existants entre ces deux mondes.

Mots-clés : Simulation atomistique ; Dynamique moléculaire ; Champ de forces ; Cristaux liquides ; Polymorphisme ; Smectiques ; SmA

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont au professeur Armand Soldera du département de chimie de l'Université de Sherbrooke, pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire et aiguillé tout au long de ces travaux de maîtrise. Son enthousiasme sans faille est un véritable moteur pour la recherche, et la motivation qui parfois fait défaut chez les étudiants se retrouve toujours après une discussion en sa compagnie.

J'aimerais également remercier les professeurs Yue Zhao et Patrick Ayotte du département de chimie pour avoir pris le temps de lire et corriger ce mémoire.

Pour les très bons moments passés à l'université et à l'extérieur, je remercie mes camarades de laboratoire, sans qui les journées auraient été beaucoup trop sérieuses. Ma gratitude se doit aussi d'aller envers les étudiants du laboratoire que je n'ai pas connus mais dont les travaux m'ont été d'une grande utilité.

Je tiens à remercier mes parents et ma famille qui m'ont toujours soutenu dans mon projet d'études à l'étranger.

Puisque la recherche ne se fait pas sans financement, je remercie finalement les Fonds de Recherche Québécois Nature et Technologies (FRQNT) et l'université de Sherbrooke pour leur soutien financier.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	iv
REMERCIEMENTS	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	ix
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xi
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : Les cristaux liquides	5
1.1 Historique	6
1.2 Structure moléculaire des mésogènes	6
1.3 Les mésophases	8
1.3.1 Groupes ponctuels de symétrie	9
1.3.2 Nématique	9
1.3.3 Cholestérique	11
1.3.4 Smectique A	12
1.3.5 Smectique C	14
1.4 Molécules étudiées	16
1.4.1 Projet 1	16
1.4.2 Projet 2	18
CHAPITRE 2 : Simulation moléculaire	21
2.1 La simulation multi-échelles	21
2.2 Méthodes <i>ab initio</i>	23
2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	24
2.2.2 Approximation du champ central	24
2.2.3 Combinaison linéaire d'orbitales atomiques	24
2.2.4 Ensemble de base	25
2.2.5 Principe variationnel et champ auto-cohérent	26
2.2.6 Limitations	27
2.3 Méthodes atomistiques	28
2.3.1 Le champ de forces	29
2.3.2 Dynamique moléculaire classique	32
2.3.3 Limitations	33
2.4 Approche employée	36

2.4.1	Paramétrisation du champ de forces	36
2.4.2	Construction des cellules de simulation	38
2.4.3	Équilibre mécanique	39
2.4.4	Montée en température	41
2.4.5	Analyse des énergies non liantes	43
CHAPITRE 3 : Résultats et discussion		46
3.1	Travaux antérieurs	46
3.2	Projet 1	48
3.2.1	Analyse préliminaire	49
3.2.2	Énergies liantes	53
3.2.3	Énergie de van de Waals	54
3.2.4	Énergies de Coulomb	55
3.2.5	Discussion	60
3.3	Projet 2	65
3.3.1	Énergie de van der Waals	67
3.3.2	Énergie de Coulomb courte portée	68
3.3.3	Énergie de Coulomb longue portée	69
3.3.4	Discussion	71
3.3.5	Structure des couches smectiques en fonction de la température	72
Conclusion		76
ANNEXE A : Paramètres de champ de forces		78
ANNEXE B : Exemple de fichier de champ de forces		81
Bibliographie		82

LISTE DES ABRÉVIATIONS

SmC	Smectique C
SmA	Smectique A
CL	Cristaux liquides
SmC*	Smectique C chirale
ONL	Optique Non Linéaire
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
STO	Slater Type Orbitals
GTO	Gaussian Type Orbitals
DFT	Density Functional Theory
OPLS-AA	Optimized Potential for Liquid Simulation - All Atom
QM/MM	Quantum Mechanics/ Molecular Mechanics

LISTE DES TABLEAUX

1	Groupes ponctuels de symétrie	9
2	Températures de transition des mésophases pour chaque complexes, en fonction de la longueur de la chaîne alkoxy.	20
3	Paramètres non covalents pour les atomes manquants.	78
4	Paramètres de liens pour les atomes manquants.	79
5	Paramètres d'angles pour les atomes manquants.	79
6	Paramètres d'angles diédraux pour les atomes manquants.	80

LISTE DES FIGURES

1	Interactions de Coulomb et position des mésogènes	4
2	Les différentes phases de la matière.	5
3	Les différentes formes de mésogènes	7
5	Le positionnement des différentes mésophases par rapport aux cristaux et aux liquides	8
4	Diagramme de phase du 5CB	8
6	Représentation schématique d'une mésophase nématique	10
7	Représentation schématique d'une mésophase cholestérique	12
8	Représentation schématique d'une mésophase smectique A	13
9	Paramètre d'ordre smectique A	14
10	Représentation schématique d'une mésophase smectique C	15
11	Représentation schématique d'un mésogène dans une phase smectique C chirale . .	16
12	Molécules étudiées dans le cadre du projet 1	16
13	SmA monocouche et bicouche	18
14	Mesure de la distance inter-couche	18
15	Potentiel électrostatique autour du méthyltétraiodofluorobenzène	19
16	Molécule étudiée dans le cadre du projet 2	19
17	Les interactions en mécanique moléculaire	28
18	Potentiel de Lennard-Jones	31
19	Conditions périodiques aux limites	33
20	Atomes manquants dans le champ de forces	36
21	Balayage d'un lien C-C	37
22	Cellule de simulation initiale	39
23	Représentation graphique de la procédure de compression/dilatation	41
24	Énergie totale d'une cellule de simulation en fonction du temps.	42
25	Domaines à courte et longue portée de l'énergie de Coulomb	44
26	Molécules étudiées lors des travaux précédents	46
27	Polymorphisme expérimental des molécules étudiées par simulation lors des travaux précédents	47
28	les différentes phases SmA	49
29	Distance entre les couches smectiques et longueurs des mésogènes en fonction de la longueur de la chaîne alkyle (n). Les chiffres indiquent le ratio entre la taille des couches smectiques et la longueur des mésogènes.	50
30	Énergie potentielle de Coulomb à courte portée pour les cellules de simulation contenant les mésogènes en configuration antiparallèle.	51
31	Énergie potentielle de Coulomb à courte portée pour les cellules de simulation contenant les mésogènes en configuration parallèle.	51
32	Énergie potentielle de Coulomb à longue portée pour les cellules de simulation contenant les mésogènes en configuration anti-parallèle.	52

33	Énergie potentielle de Coulomb à longue portée pour les cellules de simulation contenant les mésogènes en configuration parallèle.	53
34	Énergies liantes pour le projet 1.	54
35	Énergie de van der Waals pour le projet 1.	55
36	Énergie de Coulomb à courte portée pour le projet 1.	56
37	Énergie de Coulomb à longue portée pour le projet 1.	56
38	Relation entre l'énergie potentielle de Coulomb à courte portée et les dimensions x et y de la cellule de simulation.	58
39	Relation entre l'énergie potentielle de Coulomb à longue portée et les dimension z de la cellule de simulation pour $n = 1$	59
40	Relation entre l'énergie potentielle de Coulomb à longue portée et les dimension z de la cellule de simulation pour $n = 2$	59
41	Distance inter-moléculaire expérimentales au sein des couches smectiques	60
42	Récapitulatif des résultats pour le projet 1	61
43	Distance minimum moyenne entre une molécule de référence et sa plus proche voisine au sein d'une même couche smectique.	63
44	Périodicité des couches smectiques pour $n = 3$	64
45	Distances moyennes entre les molécules appartenant à différentes couches smectiques	64
46	Molécules étudiées dans le cadre du projet 2	66
47	Conditions pour la formation d'une liaison halogène	67
48	Résultats pour les dynamiques avec et sans pseudo-atome	68
49	Énergie de van der Waals pour le projet 2	69
50	Images instantannées de la trajectoire pour $n = 10$	70
51	Énergie de Coulomb à courte portée pour le projet 2	70
52	Énergie de Coulomb à longue portée pour le projet 2	71
53	Énergie de Coulomb totale pour le projet 2	72
54	Fonction de distribution radiale en une dimension pour une phase SmA	73
55	Fonction de distribution radiale en une dimension pour $n=8$	74
56	Fonction de distribution radiale en une dimension pour $n=10$	75
57	Fonction de distribution radiale en une dimension pour $n=12$	75
58	Atomes manquants dans le champ de forces	78

INTRODUCTION

Les constituants microscopiques formant toute la matière qui nous entoure peuvent s'organiser de différentes manières. Ces arrangements aux niveaux atomique ou moléculaire mènent à différentes phases macroscopiques. Les phases les plus connues car les plus rencontrées dans la vie quotidienne sont les gaz, les liquides et les solides. Ces phases sont caractérisées par un ordre croissant dans l'organisation des constituants microscopiques. Une autre manière de voir ce phénomène d'ordre croissant est la diminution de symétrie qui existe lorsque l'on passe d'une phase peu organisée (autrement dit, une phase possédant une grande symétrie) comme un gaz ou un liquide, à une phase très organisée, comme un solide. Cette réduction de symétrie mène à l'émergence de propriétés nouvelles à l'échelle macroscopique. Ainsi, un solide possède des propriétés bien différentes des liquides et des gaz, des propriétés dites *anisotropes* provenant du fait que dans un solide, au niveau moléculaire, la symétrie qui existe dans les fluides se trouve réduite.

Tout l'intérêt des cristaux liquides (CL) réside dans le fait qu'il s'agit d'un état de la matière intermédiaire entre l'état solide cristallin et l'état liquide. De ce fait, les CL possèdent des propriétés associées à la fois à ces deux phases différentes, comme la fluidité, caractéristique des liquides, et l'anisotropie, caractéristique des solides. C'est cette association de propriétés qui permet par exemple d'orienter très facilement les CL sous l'effet d'un champ électrique, même de faible amplitude. Ce principe est à la base des afficheurs à cristaux liquides (LCD, Liquid Crystal Display).

Les CL eux-mêmes peuvent exister sous différentes phases, elles aussi caractérisées par une diminution de symétrie quand on passe des phases liquides cristallines proches des liquides conventionnels à des phases plus proches des solides. Ces phases sont appelées *mésophases* pour souligner le fait qu'il s'agit de phases "au milieu de", où "intermédiaire entre" deux autres phases : les liquides et les solides. La mésophase possédant la plus grande symétrie est la mésophase *nématique*. Le seul bris de symétrie par rapport aux liquides conventionnels est la perte de symétrie orientationnelle. Dans cette mésophase, toutes les molécules pointent en moyenne dans une direction commune, appelée le *directeur*. Les mésophases *smectiques* brisent les symétries orientationnelle et positionnelle : en

plus d'êtres toutes alignées selon le directeur, les molécules sont distribuées de manière périodique dans une direction de l'espace. Il s'agit donc de couches fluides empilées les unes sur les autres. Dans la mésophase smectique A (SmA), le directeur et la droite perpendiculaire aux plans des couches sont parallèles. Pour la mésophase smectique C (SmC) cependant, ces deux droites forment un certain angle. Les molécules sont donc inclinées par rapport à la direction d'empilement des couches smectiques.

La mésophase smectique C chirale (SmC*) présente un intérêt particulier puisqu'elle est active en optique non linéaire (ONL). Celle-ci est formée par des molécules chirales dans la phase SmC. Cependant, la question qui se pose lorsque l'on désire synthétiser des *mésogènes* (molécules présentant une ou plusieurs mésophases dans leurs diagrammes de phase) pour l'ONL est la suivante : comment savoir si la molécule synthétisée présentera la mésophase SmC ? Le moyen le plus direct de répondre à cette question est de faire la synthèse et la caractérisation de la molécule. Toutefois, cette approche est coûteuse en temps et en argent. Il est évident que la compréhension de la formation de la phase SmC - c'est à dire comprendre pourquoi telle molécule présente cette mésophase et telle autre molécule ne la présente pas - faciliterait grandement la tâche du chimiste.

Plusieurs modèles existent (1, 2, 3) pour expliquer l'existence de la phase SmC, mais ceux-ci sont soit incomplets, soit invalidés par des observations expérimentales. Cela se comprend mieux lorsque l'on réalise que la mise en place d'un tel modèle fait partie d'un problème plus global : quelles sont les relations qui existent entre l'échelle d'une molécule et l'échelle d'une mésophase ? Quels sont les facteurs microscopiques qui déterminent l'existence d'une phase macroscopique ? Pour tenter d'apporter un élément de réponse à ces questions, l'approche adoptée dans ce mémoire est l'utilisation conjointe de la *simulation atomistique* et de résultats expérimentaux.

De manière générale, la simulation peut être vue comme une expérience utilisant l'ordinateur (expérience *in silico*). Le système étudié est décrit par des paramètres numériques et des conditions initiales, comme une vitesse et une position, qui lui sont imposées par l'utilisateur. À l'aide d'équations décrivant la manière dont le système évolue, on peut alors voir ce qui lui arrive quand

celui-ci est livré à lui même dans les conditions données. On peut par exemple calculer la trajectoire d'un projectile en connaissant sa masse, sa taille, sa forme (les paramètres numériques décrivant le système), sa position et vitesse initiales (conditions initiales) et les forces qui s'appliquent sur celui-ci (gravité, frottement avec l'air, ...)

En simulation atomistique, nous sommes intéressés par les trajectoires des atomes. Chacun d'eux possède un ensemble de paramètres caractérisant les interactions qu'ils peuvent subir. En comparant les résultats issus de la simulation, c'est à dire de l'expérience computationnelle, à des résultats expérimentaux venant de la caractérisation des mésophases, des connaissances peuvent être acquises sur les facteurs moléculaires à l'origine de la mésophase, et donc aider à la conception de nouvelles molécules.

Le présent mémoire s'inscrit dans la lignée des précédents travaux réalisés au laboratoire (4, 5, 6) utilisant conjointement la simulation et l'expérience. Un des résultats majeurs de ces études concerne l'analyse de certains termes énergétiques issus de la simulation, les énergies non liantes de Coulomb, pour récupérer de l'information sur le positionnement relatif des mésogènes et donc sur les mésophases. Ce résultat est schématisé à la figure 1, où les mésogènes sont représentés par des ellipses. Cette méthode a permis d'identifier des paramètres microscopiques à l'origine de la mésophase SmC. La question qui se pose maintenant est la suivante : est-ce que la démarche utilisée est applicable et donc valide pour d'autres mésophases ? Le modèle est-il assez robuste pour être appliqué à d'autres molécules ? C'est pour répondre à ces questions que la mésophase SmA est étudiée dans ces travaux. Le protocole de simulation utilisé dans les travaux précédents est appliqué à d'autres molécules, formant la mésophase SmA. Le même type d'interprétation des résultats de simulation est entrepris, et ces résultats sont confrontés à l'expérience.

Dans le premier chapitre, une présentation générale des CL est faite. Celui-ci inclut un bref historique, des généralités sur la structure des mésogènes et des mésophases, et se termine par une description des molécules étudiées. Le deuxième chapitre est consacré à la simulation. Une présentation des principes de la simulation multi-échelles est faite. Viennent ensuite les concepts de base des

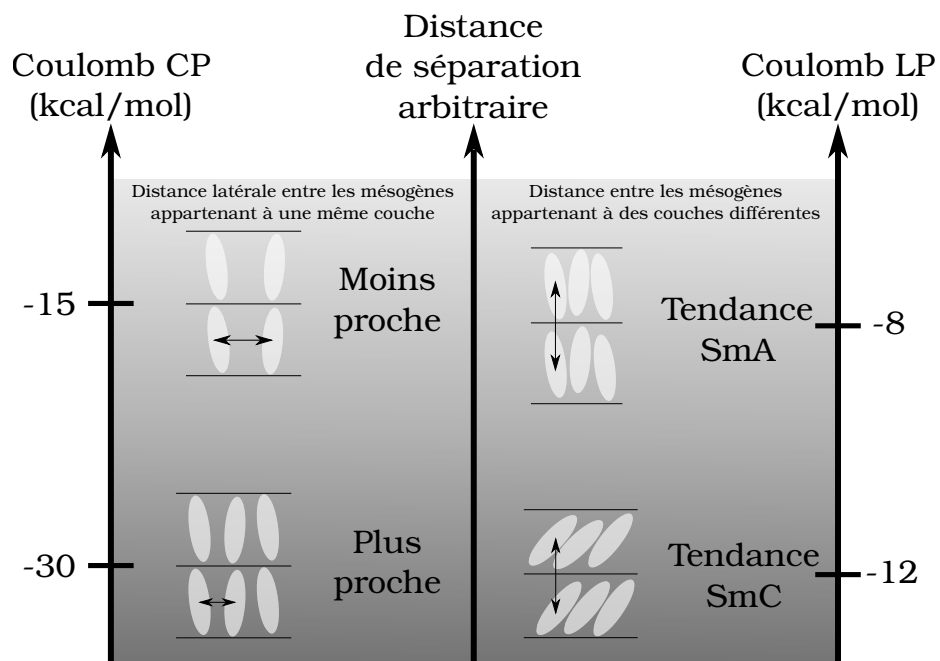


Figure 1 Schéma décrivant la relation entre les composantes de l'énergie de Coulomb (CP = courte portée, LP = longue portée) et les distances entre les mésogènes.

deux méthodes de simulation utilisées dans ce mémoire : les méthodes *ab initio* et la dynamique moléculaire atomistique. Enfin, le protocole de simulation utilisé est décrit. Le troisième et dernier chapitre consiste en une présentation des résultats et une interprétation de ceux-ci en terme de comparaison avec l'expérience.

Chapitre 1

Les cristaux liquides

À la fin du XIX^e siècle, seulement trois états de la matière étaient connus. Il était relativement accepté par la communauté scientifique que les gaz, les liquides et les solides étaient séparés par des transitions de phases, c'est-à-dire par des changements dans l'arrangement microscopique des constituants de la matière. Cependant, il est maintenant connu que certaines molécules n'ont pas de transition nette entre la phase solide et la phase liquide, mais vont plutôt passer par une ou plusieurs phases intermédiaires appelées mésophases, ou plus communément dénommés cristaux liquides (CL). À cause de leurs structures particulières, ces mésophases possèdent des propriétés mêlant à la fois les propriétés des solides et celles des liquides.

Il existe deux types de CL : ceux dont la formation est due à un gradient de concentration (les lyotropes), et ceux qui apparaissent suite à un gradient de température (les thermotropes). Les mésogènes étudiés dans ce mémoire sont tous thermotropes. Après un bref historique, nous allons nous pencher sur la structure moléculaire des mésogènes. Nous verrons ensuite plus en détails les principales mésophases discutées dans ce mémoire, puis nous finirons en présentant les mésogènes d'intérêt.

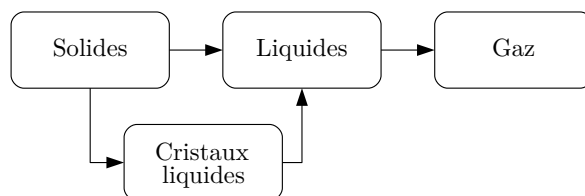


Figure 2 Les différentes phases de la matière.

1.1 Historique

On doit la première observation d'une mésophase au botaniste autrichien Friedrich Reinitzer, en 1888. Celui-ci essayait de mesurer le point de fusion du benzoate de cholestéryle, un ester de cholestérol. Il remarqua que son échantillon émettait de la couleur sur une certaine plage de température, et que cette couleur changeait selon l'angle d'observation. Ce comportement fut reporté à Otto Lehmann, inventeur du microscope optique à lumière polarisée, et ainsi commença l'étude des "Flüssige Kristalle", littéralement "les cristaux qui coulent" (7).

Malgré les nombreuses observations de phénomènes similaires au cours des années 1890-1900, aucun scientifique impliqué n'a jamais imaginé qu'il faisait face à un état de la matière complètement nouveau, séparé à la fois des cristaux et des liquides par des transitions de phases. Cette situation sera soulignée et corrigée en 1922 par Georges Friedel dans son ouvrage *Les états mésomorphes de la matière* (8). La classification, la description et les noms des différentes mésophases, toujours utilisées aujourd'hui, nous viennent de cet ouvrage. Il faudra ensuite attendre les années 1960 pour un développement théorique et expérimental du domaine, influencé notamment par Pierre-Gilles de Gennes (9). Le premier brevet pour un système d'affichage utilisant les CL a été déposé en décembre 1970 (10). Aujourd'hui, les CL ont principalement des applications dans les systèmes d'affichages et de stockage d'images, mais on les retrouve aussi dans le domaine médical comme indicateur de température ou de radiations électromagnétiques (11).

1.2 Structure moléculaire des mésogènes

On appelle mésogènes les molécules qui forment des mésophases, des phases liquides cristallines. Ces mésogènes peuvent prendre plusieurs formes différentes, illustrées à la figure 3. Les mésogènes étudiés dans ce mémoire (section 1.4) appartiennent à la famille des calamitiques, en forme de

bâtonnets. Les différentes formes ont tendance à donner différentes mésophases. Ainsi, les mésogènes calamitiques et ceux à corps courbés donnent lieu à des mésophases nématiques et smectiques (section 1.3), alors que les discotiques donneront des mésophases colonnaires, qui ne seront pas rencontrées dans ce mémoire.

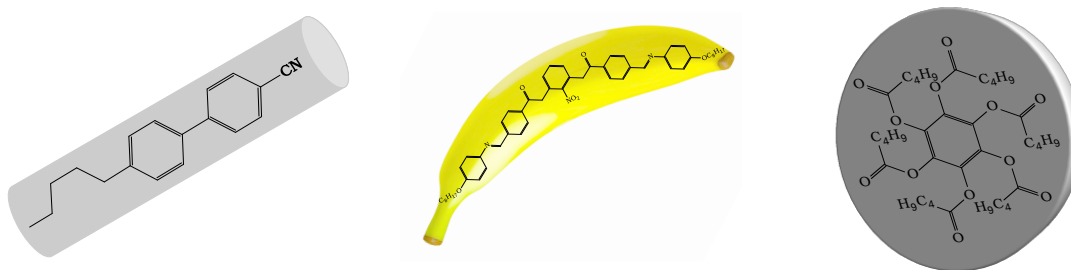


Figure 3 Les différentes formes de mésogènes, de gauche à droite : les calamitiques (bâtonnets), les corps courbés (bananes), et les discotiques (disques).

Il existe un point commun entre ces structures de mésogènes : ils comprennent tous une partie rigide constituée d'un ou plusieurs cycles aromatiques, et une partie flexible comme une chaîne alkyle ou alkoxy. Cette association rigidité/flexibilité est à l'origine d'une frustration chimique qui permet d'expliquer la formation de mésophases. Prenons par exemple le 4-cyano-4'-pentylbiphényl (5CB) représenté à gauche de la figure 3. On peut diviser celui-ci en deux fragments : la chaîne pentane et le groupement 4-cyanobiphényl. Le pentane est une molécule apolaire, liquide entre -129°C et 36°C (12), tandis que le 4-cyanobiphényl est fortement polaire, et solide jusqu'à 86°C (13). Lorsque ces deux molécules sont liées ensemble par une liaison covalente, la séparation de phase qui existe dans le mélange devient impossible. Dans un intervalle de température proche de la température de la pièce ($22,5^{\circ}\text{C}$ - 35°C (14)), on a d'un côté un fragment qui devrait être liquide, et un autre qui devrait être solide. De cette frustration moléculaire émerge une phase aux propriétés nouvelles, ni complètement liquide, ni complètement solide, mais alliant des caractéristiques des liquides et des solides : la phase nématique (14).

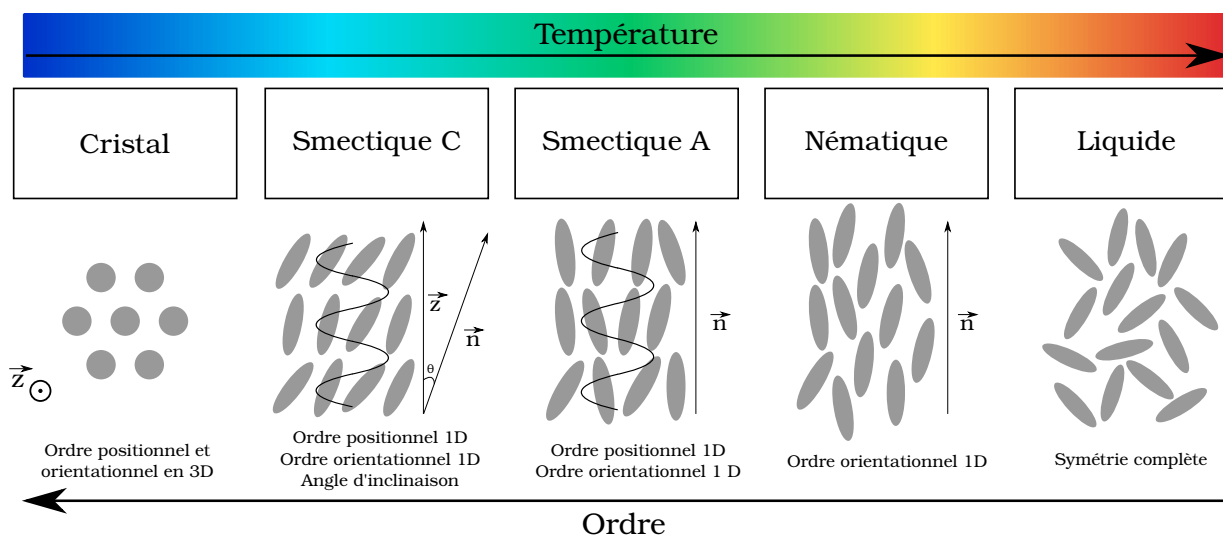


Figure 5 Le positionnement des différentes mésophases par rapport aux cristaux et aux liquides.

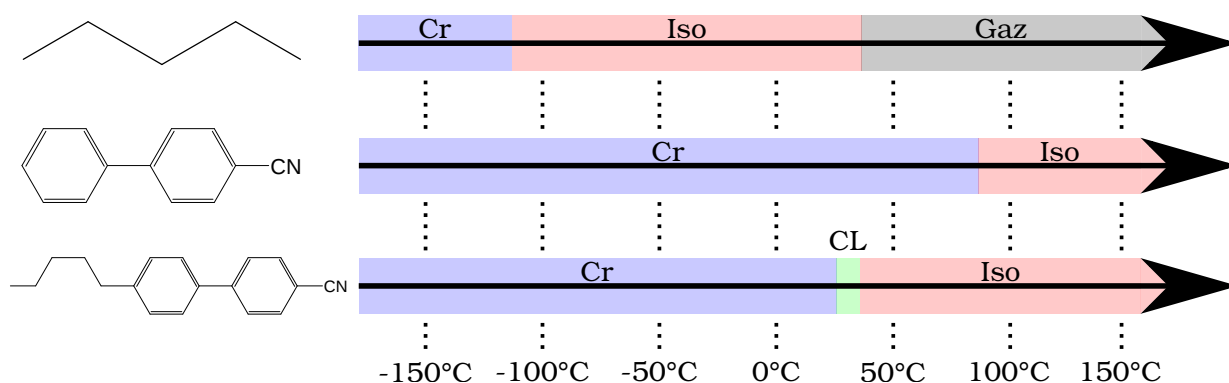


Figure 4 Diagramme de phase du 5CB et de ses constituants. Cr = cristal, Iso = liquide isotrope, CL = cristal liquide.

1.3 Les mésophases

Les mésophases peuvent être considérées comme des phases liquides isotropes auxquelles on aurait enlevé des éléments de symétrie. Un aperçu des principales mésophases est donné à la figure 5. Il est intéressant de les décrire en terme du *groupe ponctuel de symétrie* auxquelles elles appartiennent.

1.3.1 Groupes ponctuels de symétrie

Un groupe ponctuel de symétrie est un ensemble d'éléments de symétrie, comme la rotation ou la réflexion dans un miroir plan. Le qualificatif "ponctuel" vient du fait qu'après l'application des éléments de symétrie d'un groupe, au moins un point de l'objet considéré reste inchangé ; c'est-à-dire qu'on ne peut pas distinguer le point avant l'opération de symétrie du point résultant. Les groupes de symétrie sont utilisés dans les sections suivantes pour décrire la symétrie des mésophases. Un résumé est montré au tableau 1 (15).

Tableau 1 Groupes ponctuels de symétrie et éléments de symétrie correspondants.

Groupe de symétrie	Éléments de symétrie
$D_{\infty h}$	$C_{\infty}, \infty C_2 \perp \text{ au } C_{\infty}, \infty \sigma_v, \sigma_h, i$
D_{∞}	$C_{\infty}, \infty C_2 \perp \text{ au } C_{\infty}, \sigma_h$
C_{2h}	C_2, σ_h, i
D_2	$3 C_2$
C_2	C_2

La liste suivante explique les éléments de symétrie du tableau 1.

- C_n : axe de rotation, avec un angle de rotation de $\frac{360^\circ}{n}$
- σ_v : plan de symétrie contenant l'axe de rotation principal (n le plus grand si plusieurs C_n).
- σ_h : plan de symétrie perpendiculaire à l'axe de rotations principal
- i : centre d'inversion

1.3.2 Nématique

La mésophase nématique est la plus proche des liquides isotropes, c'est-à-dire celle avec le plus d'éléments de symétrie. Le seul bris de symétrie est orientationnel. En effet, à la place de l'orientation aléatoire des molécules dans la phase liquide, les mésogènes sont alignés préférentiellement dans

une direction de l'espace, mais les centres de masse restent distribués aléatoirement. Cette direction privilégiée est appelée le *directeur* et est notée \vec{n} . En l'absence de champs extérieurs ou d'effets de surface, l'ordre orientationnel est à longue portée. Cette mésophase appartient au groupe $D_{\infty h}$, et possède donc tous les éléments de symétrie associés à ce groupe (tableau 1). La figure 6 représente un domaine d'une phase nématique. Un domaine est un groupe de molécules proches spatialement.

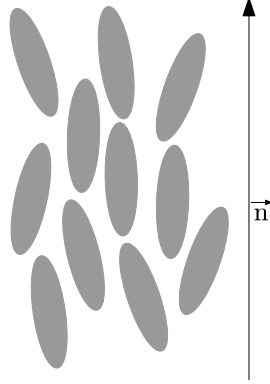


Figure 6 Représentation schématique d'une mésophase nématique. Les mésogènes sont représentés par des ellipses et sont orientés en moyenne selon le vecteur \vec{n} .

Pour quantifier l'ordre régnant dans les CL, des *paramètres d'ordre* sont utilisés. Le paramètre d'ordre nématique permet de savoir à quel point les mésogènes pointent dans une même direction. S'ils sont tous parfaitement alignés selon \vec{n} , alors le paramètre d'ordre nématique sera 1. Au contraire, si les mésogènes sont complètement désordonnés dans leurs orientations, le paramètre d'ordre sera 0. Il s'agit donc d'un paramètre très utile en simulation si l'on s'intéresse aux transitions de phases. Le paramètre d'ordre nématique se calcule à l'aide de l'équation 1.1 (16).

$$\mathbf{Q}(t) = \frac{1}{2N} \sum_{j=1}^N [3\mathbf{u}_j(t) \otimes \mathbf{u}_j(t) - \mathbf{E}] \quad [1.1]$$

où $\mathbf{Q}(t)$ est la matrice d'ordre, N est le nombre de mésogène, \mathbf{u}_j est le vecteur normalisé représentant l'axe moléculaire de la molécule j (l'axe du corps rigide), et \mathbf{E} est la matrice identité. Le produit

$\mathbf{u}_j \otimes \mathbf{u}_j$ est le produit tensoriel du vecteur \mathbf{u}_j avec lui même. Il est défini de la manière suivante :

$$\mathbf{u}_j \otimes \mathbf{u}_j = \begin{bmatrix} u_{j1} \\ u_{j2} \\ u_{j3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{j1} & u_{j2} & u_{j3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_{j1}u_{j1} & u_{j1}u_{j2} & u_{j1}u_{j3} \\ u_{j2}u_{j1} & u_{j2}u_{j2} & u_{j2}u_{j3} \\ u_{j3}u_{j1} & u_{j3}u_{j2} & u_{j3}u_{j3} \end{bmatrix} \quad [1.2]$$

À cette matrice d'ordre $\mathbf{Q}(t)$ sont associées trois valeurs propres λ : $\lambda_- < \lambda_0 < \lambda_+$. Le vecteur propre associé à λ_+ est le directeur \vec{n} , le paramètre d'ordre instantané, noté $P_2(t)$, est calculé à partir de la valeur propre λ_0 : $P_2(t) = -2\lambda_0(t)$. La valeur propre λ_- n'a pas de sens physique (16).

1.3.3 Cholestérique

On retrouve le concept de frustration dans les mésophases, avec la phase cholestérique qui n'est rien d'autre que la phase nématique frustrée par la présence d'un centre chirale. Le nom "cholestérique" vient du fait que cette phase fut observée pour la première fois avec un dérivé du cholestérol. Cette mésophase s'obtient par ajout d'une molécule chirale à une mésophase nématique, ou plus simplement en incluant un centre chirale sur un nématogène. Le fait de rajouter un centre chirale mène à une nouvelle tendance locale : les molécules auront tendance à former un léger angle ($< 1^\circ$) avec leurs voisines, un peu comme deux ressorts ont tendance à s'orienter de manière à emboîter leurs spires (7). On comprend néanmoins que cette tendance ne peut pas être satisfaite dans toutes les directions de l'espace pour toutes les molécules. Le système est donc frustré par les tendances locales qui ne peuvent pas être satisfaites globalement. Il en résulte la formation d'une hélice autour d'un axe (l'axe hélicoïdal) dans la phase nématique, provenant de la rotation des molécules par rapport à leurs voisines, mais dans une seule direction de l'espace seulement. Cette situation est représentée à la figure 7.

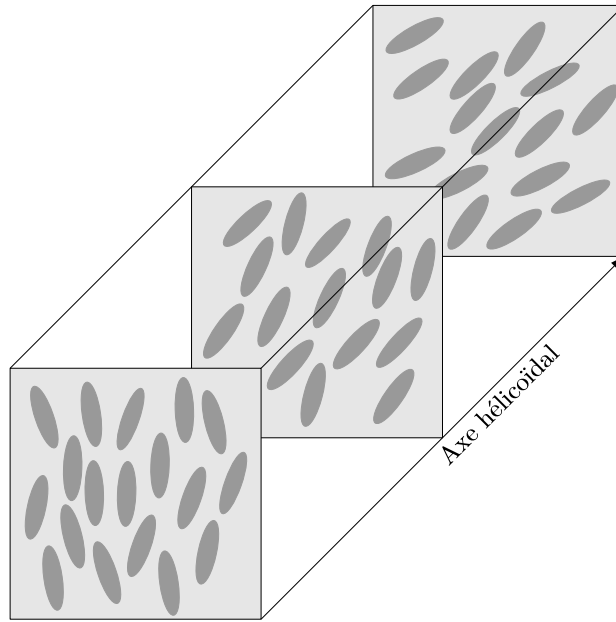


Figure 7 Représentation schématique d'une mésophase cholestérique. Les mésogènes sont représentés par des ellipses. Les plans n'ont pas de sens physiques, ils servent simplement à représenter la rotation du directeur autour de l'axe hélicoïdal.

Quelle est la conséquence de ce bris de symétrie ? L'axe de rotation C_{∞} parallèle au directeur de la phase nématique est perdu et devient un axe C_2 . Il reste seulement deux axes C_2 orthogonaux entre eux et perpendiculaires au C_2 parallèle au directeur. Le groupe de symétrie ponctuel passe donc de $D_{\infty h}$ à D_2 .

1.3.4 Smectique A

Dans la phase SmA, les molécules sont alignées selon le directeur comme dans une phase nématique, mais en plus d'avoir une corrélation dans leur orientation, les molécules s'organisent avec un ordre positionnel. Leurs centres de masse sont distribués périodiquement dans la direction du directeur. On voit donc apparaître des couches, dont la longueur caractéristique peut être déterminée par diffraction des rayons X.

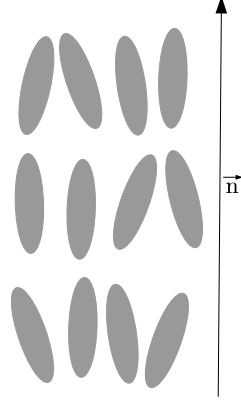


Figure 8 Représentation schématique d'une mésophase smectique A. Les mésogènes sont représentés par des ellipses et s'organisent en couches, en plus de s'orienter, en moyenne, selon le vecteur \vec{n} .

On peut considérer une phase SmA comme un cristal avec de légères fluctuations en une dimension, à cause de la périodicité des couches dans la direction de \vec{n} , et un liquide en deux dimensions dans les deux autres directions. Les mésogènes peuvent librement se déplacer à l'intérieur de couches et entre les couches, mais dans une moyenne temporelle, ils passent plus de temps à l'intérieur d'une couche qu'entre deux couches.

L'ordre positionnel dans une phase SmA se calcule avec une fonction de distribution radiale en une dimension. Une fonction de distribution radiale est une mesure de la probabilité de trouver une particule à une distance donnée d'une particule de référence. Dans le cas des SmA, la composante en \vec{z} (si l'on considère que le directeur \vec{n} est selon l'axe \vec{z}) du centre de masse de chaque mésogène est considérée, et la distance entre chacun de ces points est calculée. On ajuste ensuite les paramètres d'une fonction périodique (eq. 1.3) sur cette distribution (17).

$$f(x) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (\tau_n)^2 \cos\left(\frac{2\pi nx}{d}\right) \quad [1.3]$$

où τ_n sont les paramètres d'ordre positionnel d'ordre n (les paramètres ajustables dans l'ajustement de courbe), et d est la distance inter-couche. La série de l'équation 1.3 est habituellement tronquée au premier terme (17), le paramètre d'ordre recherché est donc τ_1 . Plus celui-ci est proche de 1, plus les couches smectiques sont bien définies.

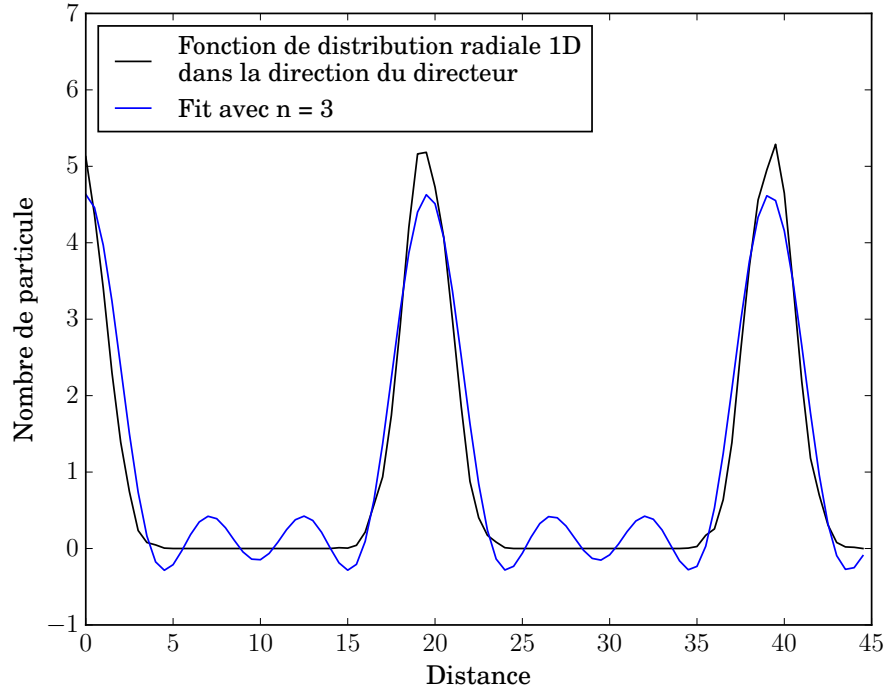


Figure 9 Fonction de distribution radiale en une dimension, dans la direction du directeur pour trois couches smectiques et courbe ajustée sur cette distribution.

1.3.5 Smectique C

La phase smectique C (SmC) est l'équivalent incliné de la phase SmA. En effet, le directeur \vec{n} et la normale aux couches (axe \vec{z} par convention) forment un certain angle θ . Cet angle est corrélé entre les couches proches les unes des autres, mais il n'existe pas de corrélation à longue distance. Ce nouveau bris de symétrie fait perdre des éléments de symétrie par rapport à la phase SmA. Il existe un axe C_2 perpendiculaire au plan d'inclinaison (le plan formé par les vecteurs \vec{n} et \vec{z}), un plan σ_h (le plan d'inclinaison) et un centre d'inversion i .

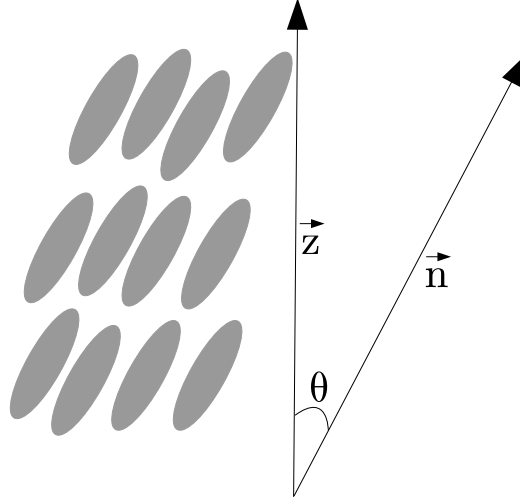


Figure 10 Représentation schématique d'une mésophase smectique C. Les mésogènes sont représentés par des ellipses.

Le paramètre d'ordre SmC est un calcul de la corrélation entre les angles θ pour les différents mésogènes au sein de la phase SmC. Ce paramètre d'ordre se calcul de la manière suivante (3) :

$$\eta = \langle \sin(2\theta_i) \cos \phi_i \rangle \quad [1.4]$$

où θ_i est l'angle θ pour la molécule i et l'angle ϕ_i est l'angle azimutale de la molécule i dans le plan xy , orthogonale à l'axe \vec{z} .

La symétrie de la phase SmC se trouve réduite lorsqu'un centre chiral est ajouté au sein des smectogènes, ou dans le système sous forme d'impureté : le plan de symétrie σ_h est alors perdu. Ainsi, la phase smectique C chirale (SmC*), possède seulement un axe C_2 , perpendiculaire au plan d'inclinaison. De ce fait, les dipôles moléculaires peuvent s'additionner dans la direction \vec{y} (figure 11) et donner lieu à une polarisation macroscopique. Cependant, en l'absence de champs extérieur ou d'effets de surface, la phase SmC* n'est pas ferroélectrique car la distribution des angles azimutaux ϕ_i est telle que, globalement, le directeur subit un mouvement de précession autour de l'axe normal aux couches (axe \vec{z} sur le figure 11). L'hélice ainsi formée annule le dipôle macroscopique pouvant exister selon \vec{y} .

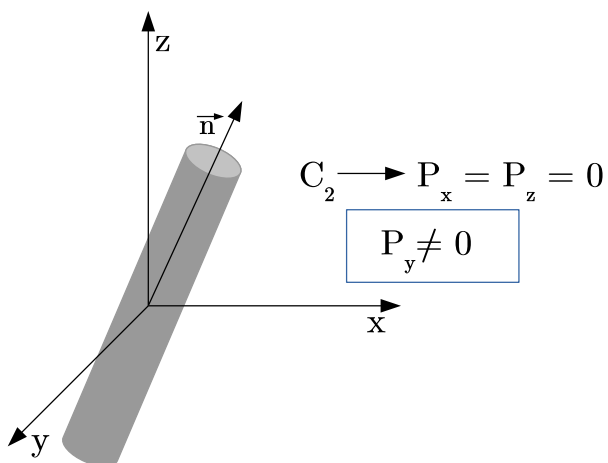


Figure 11 Représentation schématique d'un mésogène dans une phase smectique C chirale. Le mésogène est représenté par un cylindre. La polarisation selon \vec{y} (\vec{P}_y) est non nulle à cause de l'absence du plan de symétrie formé par les axes x et z .

1.4 Molécules étudiées

1.4.1 Projet 1

Le premier projet concerne une série de molécules synthétisées dans le laboratoire du professeur Claude Y. Legault du département de chimie de l'Université de Sherbrooke. Il s'agit d'une molécule pyridinium avec une longueur de chaîne alkyle variable, figure 12.

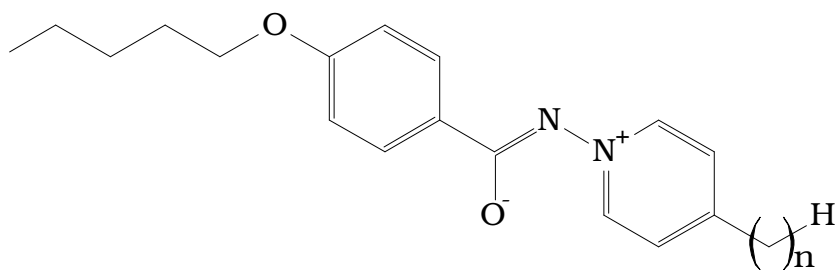


Figure 12 Molécule étudiée dans le cadre du projet 1. n représente le nombre de groupement CH_2 dans la chaîne et varie de 1 à 5.

Ces molécules présentent la mésophase SmA. Cependant, selon la longueur de la chaîne alkyle, deux types différents de SmA peuvent être obtenus. En effet, le polymorphisme de composés asymétriques avec de forts moments dipolaires peut être très riche. C'est le cas notamment avec la phase SmA (18) qui existe en trois variantes : SmA monocouche (SmA_1), SmA bicouche (SmA_2) et SmA partiellement bicouche (SmA_d). Les indices 1, 2 et d se rapportent à l'épaisseur de la couche smectique. Dans la mésophase SmA_1 , l'épaisseur des couches est approximativement égale à la longueur moléculaire, approximativement égale à deux fois la longueur moléculaire dans la mésophase SmA_2 , et intermédiaire entre une et deux fois la longueur moléculaire dans la SmA_d . La mésophase SmA_d a comme origine la formation de dimères, avec un recouvrement partiel des corps rigides (19, 20). Cet arrangement moléculaire fait sortir les chaînes alkyles vers l'extérieur de la couche smectique et mène à des épaisseurs de couche entre une et deux fois la longueur moléculaire (figure 13).

Dans le cas de la molécule pyridinium étudiée, les mésophases d'intérêt sont la SmA_d pour $n = 1$, et la SmA_1 pour $n = 2$ à 5. Ce résultat est obtenu à partir de mesures de diffraction des rayons X (figure 14), où l'on voit clairement la transition dans l'épaisseur des couches en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne attachée à la pyridine, qui reflète la transition entre les mésophases SmA_d et SmA_1 . C'est pour cette raison que l'étude par simulation atomistique de ces molécules est intéressante : une différence structurale d'un groupement méthyle seulement mène à un polymorphisme expérimental différent. Ainsi, les mêmes paramètres de champ de forces (sous-section 2.3.1) peuvent être utilisés durant les simulations et des comparaisons énergétiques peuvent être faites directement entre les cinq molécules. Les différences énergétiques observées dans la simulation ne peuvent pas provenir du potentiel d'interaction si celui-ci est le même pour toutes les molécules. Elles seront donc attribuées à une mésophase différente expérimentalement.

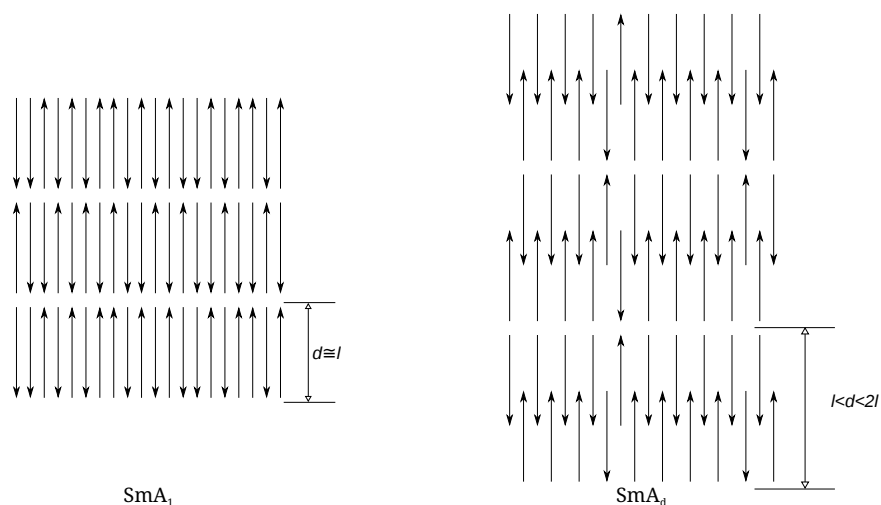


Figure 13 SmA monocouche (gauche) et partiellement bicouche (droite). Les flèches représentent les axes longitudinaux des mésogènes.

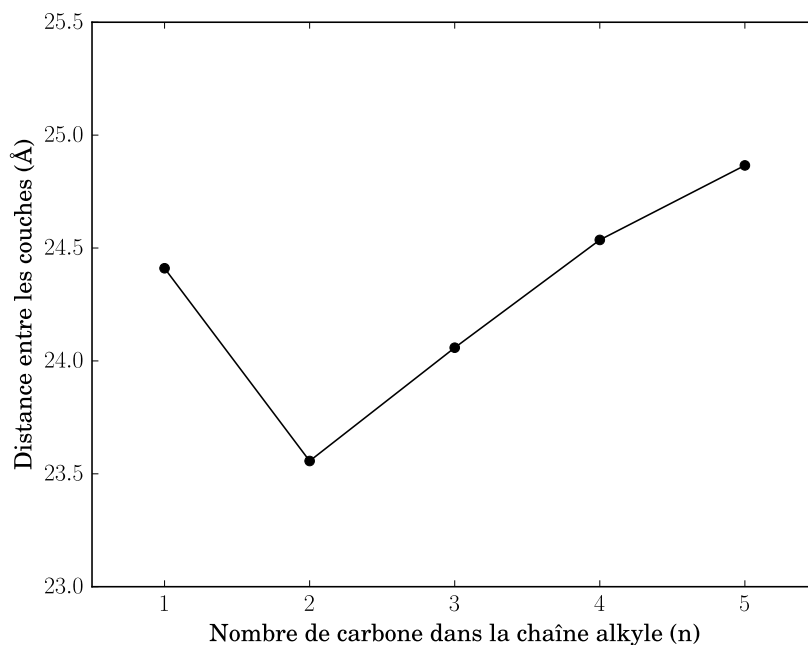


Figure 14 Mesure de la distance inter-couche obtenue par diffraction des rayons X. Ces mesures ont été effectuées par Daniel Fortin du Service de Cristallographie de l'Université de Sherbrooke.

1.4.2 Projet 2

Les mésogènes du projet 2 sont des mésogènes non conventionnels, car ceux-ci sont induits par une liaison halogène entre deux composés non mésogéniques. Une liaison halogène est définie comme

une interaction non covalente hautement directionnelle entre un atome d'halogène et un site négatif comme la paire libre d'une base de Lewis ou un nuage d'électron π (21). Une telle interaction est rendue possible grâce à l'anisotropie de charge sur l'atome d'halogène qui apparaît quand celui-ci est impliqué dans une liaison covalente avec un autre atome. La diminution de densité électronique dans le lobe de l'orbitale p_z opposé à la liaison covalente mène à une région de potentiel électrostatique positive (le "trou σ ") qui peut interagir avec un site négatif sur un autre atome (22) (figure 15).

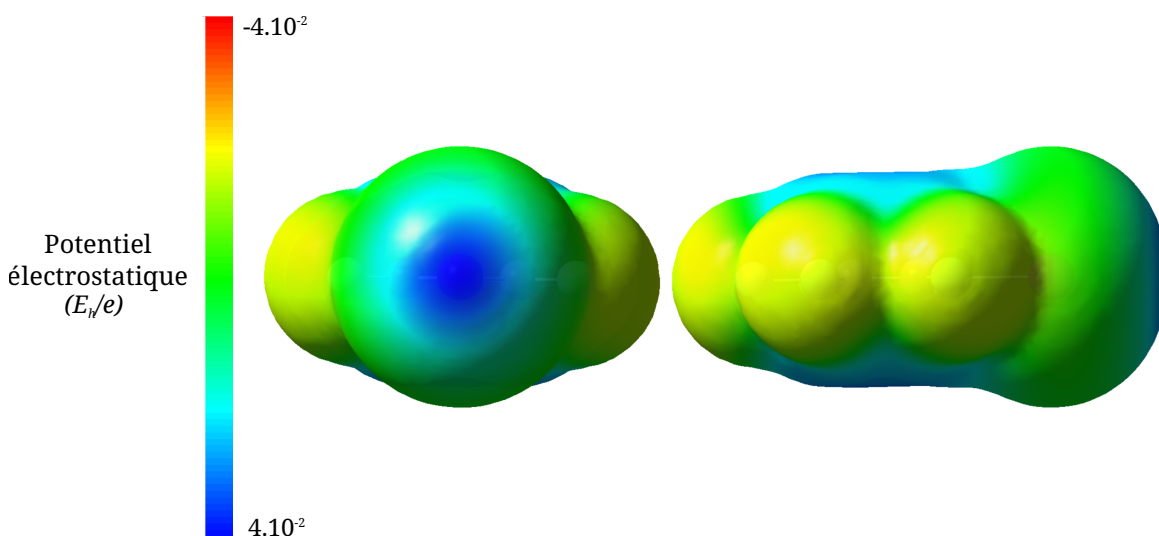


Figure 15 Potentiel électrostatique autour du pentafluoriodobenzène. La zone en bleu représente la zone positive, le "trou σ ".

La liaison halogène a trouvé des applications en chimie supramoléculaire (23), "drug design" (24), et Bruce *et al.* ont montré (25) qu'elle permettait la formation d'un mésogène à partir d'un alkoxystilbazole et du tétrafluoriodobenzène. Le mésogène ainsi formé est montré à la figure 16.

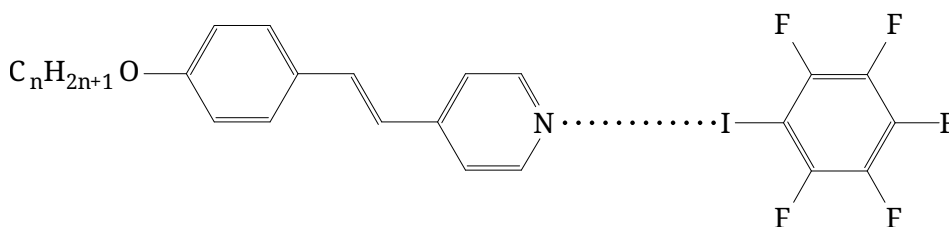


Figure 16 Molécules étudiées dans le cadre du projet 2. $n = 8, 10, 12$. Les points entre les atomes d'iode et d'azote représentent la liaison halogène

Comme dans le projet 1, la longueur de la chaîne flexible, une chaîne alkoxy ici, a un impact sur

le polymorphisme liquide cristallin. Plutôt qu'à des mésophases différentes, on a affaire ici à des plages de stabilité thermique de la mésophase SmA qui dépendent de la longueur de la chaîne. En effet, comme indiqué au tableau 2, la plage de stabilité thermique est de 3K pour $n = 8$ et 12, mais de 10K quand $n = 10$.

Tableau 2 Températures de transition des mésophases pour chaque complexes, en fonction de la longueur de la chaîne alkoxy.

n	Transition	Température (K)	Intervalle de stabilité SmA (K)
8	Cr - SmA	350	3
	SmA - Iso	353	
10	Cr - SmA	343	11
	SmA - Iso	354	
12	Cr - SmA	354	3
	SmA - Iso	357	

Ces molécules sont intéressantes à étudier du point de vue de la simulation atomistique pour la même raison qu'au projet 1 : un changement minime dans la structure de la molécule résulte en un intervalle de stabilité différent pour la mésophase SmA. La simulation atomistique est tout à fait adaptée pour prendre en compte ces petits changements structuraux qui ont un impact majeur sur le polymorphisme liquide cristallin expérimental. Cet outil est décrit au chapitre suivant.

Chapitre 2

Simulation moléculaire

2.1 La simulation multi-échelles

Toute la matière qui nous entoure peut être vue comme une agrégation d'unités constitutives. Les protéines qui constituent nos cellules par exemple sont elles-même constituées d'atomes, chaque atome se compose d'un noyau et d'électrons, les noyaux sont composés de quarks, . . . On peut ainsi partir d'un objet et le diviser jusqu'à ces constituants élémentaires, indivisibles.

En science, l'*approche réductionniste* consiste à trouver les lois qui régissent le comportement des unités constitutives de l'objet à l'étude. C'est ce paradigme qui, au cours du XX^{ème} siècle, a poussé les scientifiques vers l'infiniment petit et l'identification des constituants fondamentaux de la matière. Cependant, il se trouve que comprendre le fonctionnement des constituants fondamentaux ne permet pas de comprendre la matière elle-même. Les équations mathématiques développées pour décrire le fonctionnement des particules élémentaires ne fonctionnent pas pour étudier un objet macroscopique, même si celui-ci se "résume" à une agrégation d'un certains nombre de particules élémentaires. Cela est en partie dû au fait que l'approche réductionniste cherche à isoler les constituants fondamentaux pour les comprendre, et par le fait même néglige les interactions entre ces constituants. Quand on passe au niveau supérieur de complexité, ces interactions jouent un rôle primordial dans la description de l'objet en question et les équations de niveau inférieur ne permettent plus de rendre compte de la physique sous-jacente à ce niveau. On parle alors de *phénomènes émergents*. Ces phénomènes se traduisent par des observations qui sont indépendantes des constituants fondamentaux. On peut donner en exemple l'écoulement d'un fluide : la manière

par laquelle un fluide s'écoule dépend principalement de sa viscosité, mais le concept de viscosité n'a pas de sens à l'échelle d'une molécule.

Du point de vue de la science des matériaux, on comprend rapidement la problématique que soulèvent les considérations du paragraphe précédent. Comment rationaliser les propriétés d'un matériau en terme des propriétés des molécules qui le constituent ? Ces deux niveaux de complexité (matériau/molécules) sont incompatibles autant au niveau temporel que spatial. Plusieurs ordres de grandeurs séparent la molécule du matériau. La *simulation multi-échelles* est une approche qui essaye de relier ces différents niveaux de complexité. En utilisant l'outil de simulation le mieux adapté à chaque échelle, les résultats d'un niveau inférieur peuvent être utilisés à un niveau supérieur.

On distingue donc plusieurs méthodes de simulation, chacune adaptée à une échelle spécifique ou à un certain niveau d'approximation. Ainsi, au niveau de l'électron, on utilisera les méthodes de la chimie quantique : les méthodes *ab initio*. À ce niveau, l'équation de Schrödinger et des constantes fondamentales seulement sont utilisées. Les résultats obtenus par ces méthodes peuvent être utilisés pour paramétrer un champ de forces utilisé en mécanique et dynamique moléculaires (niveau *atomistique*). Un champ de forces définit la manière dont des atomes interagissent entre eux. Grâce au champ de forces et à l'intégration de l'équation de mouvement de Newton, des trajectoires présentant l'évolution des molécules dans le temps sont calculées. À partir de l'analyse de ces trajectoires, on peut générer des paramètres d'interaction entre les molécules (niveau *mésoscopique*). Encore une fois, en associant ces paramètres d'interaction avec l'intégration d'équations de mouvement, des trajectoires sont générées et des propriétés associées à ce niveau de complexité peuvent être calculées.

On voit donc comment les résultats d'un niveau inférieur servent au niveau supérieur. En changeant d'objets étudiés à chaque niveau (on passe de l'électron, à l'atome, à la molécule,...), on se rapproche du matériau macroscopique. Dans le cadre de ce mémoire, seulement les méthodes *ab initio* et atomistique seront détaillées.

2.2 Méthodes *ab initio*

Les méthodes *ab initio* reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad [2.1]$$

ou \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, ψ est la fonction d'onde qui décrit le système et E est l'énergie.

Pour un système avec k noyaux et i électrons, \hat{H} s'écrit :

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k < l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad [2.2]$$

avec

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad [2.3]$$

Les termes de l'équation 2.2 décrivent respectivement l'énergie cinétique des électrons, celle des noyaux, l'attraction noyaux/électrons, la répulsion électrons/électrons et la répulsion noyaux/noyaux.

Un des postulats fondateurs de la mécanique quantique est que toute l'information sur un système est contenue dans la fonction d'onde ψ . Les méthodes *ab initio* ont donc pour but de déterminer la meilleure fonction d'onde pour un système donné, puis d'utiliser cette fonction d'onde pour calculer les propriétés voulues. En pratique, plusieurs complications existent dues au nombre important de particules en interactions dans une molécule ou un atome poly-électronique. Les principales approximations utilisées en chimie quantique sont décrites dans les sous-sections suivantes.

2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation, l'approximation de *Born-Oppenheimer*, consiste à découpler le mouvement des noyaux atomiques et celui des électrons. En effet, les électrons possédant une masse plus de mille fois inférieure à celle des noyaux, on peut considérer que ceux-ci se déplacent à une vitesse relative suffisamment élevée pour s'adapter instantanément aux positions nucléaires. Concrètement, il découle de cette approximation les simplifications suivantes : le deuxième terme de l'équation 2.2 est négligé, et le cinquième terme est considéré constant pour une géométrie donnée.

2.2.2 Approximation du champ central

La principale difficulté lors des calculs de structure électronique provient des termes d'interactions entre électrons (quatrième terme dans l'équation 2.2). La première méthode de chimie quantique à avoir été développée pour résoudre l'équation de Schrödinger, la méthode de Hartree-Fock, traite ce problème d'interactions électroniques par le biais de l'approximation du champ central. Cette approximation a pour but de simplifier le terme d'interaction en considérant que chaque électron se déplace dans un *potentiel moyen sphérique*, qui est une moyenne des potentiels d'interaction dus aux autres électrons et aux noyaux atomiques. Ce potentiel est représenté par une charge ponctuelle centrée sur un noyau, ce qui remplace le problème à N corps par un problème à deux corps. Cela permet de ne pas considérer explicitement toutes les interactions possibles dans un système à plusieurs électrons, mais l'interaction moyenne seulement.

2.2.3 Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

Les deux approximations précédentes ont servi à la simplification de l'opérateur hamiltonien, mais ne disent rien sur la nature de la fonction d'onde ψ qui décrit le système. Pour construire cette fonction d'onde, l'approche *LCAO* (Linear Combination of Atomic Orbitals) est utilisée. Dans

cette approche, on considère qu'une orbitale moléculaire (une fonction qui décrit le comportement d'un système moléculaire) peut être construite à partir d'une combinaison d'orbitales atomiques. Les orbitales atomiques utilisées sont celles des atomes hydrogénoïdes. Ceux-ci sont composés seulement d'un noyau et d'un électron, il s'agit donc d'un problème à deux corps que l'on peut résoudre de manière analytique. On considère que n'importe quelle fonction décrivant un système moléculaire complexe peut être construite à partir d'une combinaison des fonctions des atomes hydrogénoïdes :

$$\Phi = \sum_i c_i \phi_i \quad [2.4]$$

avec Φ l'orbitale moléculaire du système complexe, c_i les coefficients des orbitales atomiques des atomes hydrogénoïdes, et ϕ_i les fonctions décrivant les orbitales atomiques elles-mêmes.

2.2.4 Ensemble de base

L'ensemble de base est l'ensemble de fonctions mathématiques utilisées pour décrire les orbitales atomiques ϕ_i de l'équation 2.4. Pour avoir une fonction d'onde représentant parfaitement le système dans le cadre de l'approximation *LCAO*, une infinité de fonctions serait nécessaire. En pratique, il est naturellement impossible de travailler avec une infinité de fonctions. Développer un ensemble de bases revient donc à trouver un nombre optimale de fonctions, un compromis entre la précision et le temps de calcul. Outre le nombre de fonctions, leur nature est aussi importante. En effet, certaines opérations numériques tel que le calcul d'intégrale se font beaucoup plus facilement sur certains types de fonctions que sur d'autre types. Ainsi, quand la chimie quantique en était à ses débuts, les fonctions de Slater (*STO*, Slater-Type Orbitals) étaient utilisées car elles ressemblent fortement aux fonctions d'onde atomiques des atomes hydrogénoïdes. Leurs formulations rend cependant nécessaire l'utilisation de techniques numériques pour l'évaluation des intégrales, ce qui est très coûteux en temps de calcul. Les fonctions de Slater ont donc été remplacées par des fonctions

gaussiennes (*GTO*, Gaussian-Type Orbitals) car celles-ci simplifient les évaluations des intégrales.

Dans le cadre de ce mémoire, l'ensemble de base 6-31g* a été utilisé pour paramétrer un champ de forces (sous-section 2.4.1). Cette notation indique que six fonctions gaussiennes sont utilisées pour représenter les orbitales atomiques des électrons de cœur, et deux fonctions de base sont utilisées pour les orbitales atomiques des électrons de valence : la première composée de trois fonctions gaussiennes, la seconde composée d'une fonction gaussienne seulement. L'étoile (*) signifie qu'une fonction de polarisation est ajoutée sur les atomes de la deuxième rangée du tableau périodique pour permettre une description mathématique plus flexible de la fonction d'onde totale (26).

2.2.5 Principe variationnel et champ auto-cohérent

Pour décider si une fonction d'onde ainsi construite est adaptée au système que l'on souhaite étudier, le *principe variationnel* est utilisé. Ce principe permet de comparer différentes fonctions d'onde entre elles en stipulant que plus une fonction est adaptée à un système donné, plus l'énergie associée à cette fonction sera basse. Cela implique que les énergies associées aux fonctions d'onde construites par *LCAO* seront toujours plus hautes que la "vraie" énergie du système (E_0), puisque les fonctions *LCAO* ne sont que des approximations de la "vraie" fonction d'onde. La formulation mathématique de ce principe est donnée par l'équation suivante :

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad [2.5]$$

La méthode du *champ auto-cohérent* nous permet d'optimiser les fonctions d'onde, c'est à dire de trouver des fonctions d'onde qui génèrent l'énergie la plus basse possible. Pour se faire les coefficients c_i de l'équation 2.4 sont optimisés jusqu'à ce que la fonction d'onde ψ converge vers un minimum d'énergie, calculée avec l'équation 2.5.

2.2.6 Limitations

Les approximations décrites dans les sections précédentes constituent la base sur laquelle sont construites la majorité des méthodes de calcul de la chimie quantique. On peut distinguer trois grandes catégories dans ces méthodes : la méthode Hartree-Fock, les méthodes post Hartree-Fock et la DFT. L'approximation du champ central constitue la plus grande source d'erreur dans les calculs *ab initio*. Celle-ci est utilisée dans la méthode Hartree-Fock, qui a été la première à être développée. Cette approximation s'avère très drastique, d'où le développement des méthodes post Hartree-Fock qui ont pour objectif de prendre en compte explicitement les interactions électroniques dans les calculs. On peut par exemple citer la méthode des perturbations de Møller-Plesset ou la méthode des agrégats couplés.

La DFT constitue un autre paradigme. À la place d'utiliser une fonction d'onde pour décrire un système, on suppose que l'énergie est fonction de la densité électronique. Cela permet d'avoir à traiter trois coordonnées seulement, quelle que soit la taille du système. Cependant, d'autres complications sont associées à cette approche, qui ne seront pas abordées dans ce mémoire. Cette méthode est parfois considérée comme une méthode semi-empirique, car des paramètres d'ajustement associés aux fonctionnelles doivent être étalonnés à l'aide de données expérimentales.

Une discussion sur les limites imposées par la précision des ordinateurs est faite à la sous-section 2.3.3. Au-delà des limitations techniques et celles inhérentes aux approximations utilisées dans ces méthodes de calculs, des limitations dues au temps de calcul empêchent leurs utilisations pour des systèmes dépassant quelques dizaines d'atomes. En effet, même la méthode Hartree-Fock, qui est la plus rapide, a un temps de calcul proportionnel à N^4 , où N est le nombre de fonctions de bases utilisées pour décrire un électron (nombre de fonctions ϕ dans l'équation 2.4). Ces méthodes sont donc inadaptées à l'étude de systèmes contenant plusieurs milliers d'atomes, comme les systèmes liquides cristallins à l'étude dans ce mémoire. Pour cette raison, nous nous penchons à présent sur les méthodes atomistiques.

2.3 Méthodes atomistiques

Les méthodes atomistiques utilisent la mécanique classique pour décrire la matière au niveau de l'atome. Chaque atome est représenté par une sphère rigide possédant une masse et une charge. Ces sphères interagissent entre elles soit par l'entremise de termes liants ou de termes non-liants. La fonction donnant l'énergie d'une molécule (Eq. 2.6) s'écrit donc comme une somme de ces deux termes. Les termes liants comprennent les termes d'énergie potentielle décrivant la déformation des liaisons chimiques (étirement, cisaillement, dièdres), tandis que les interactions non-liantes permettent de faire interagir des atomes qui sont séparés par plus de trois liaisons, pour représenter l'énergie potentielle décrivant les interactions électrostatiques par exemple.

$$V = V_{\text{liens}} + V_{\text{angles}} + V_{\text{dièdres}} + V_{\text{non liantes}} \quad [2.6]$$

Les différents termes énergétiques sont schématisés à la figure 17 et décrits dans les sous-sections suivantes.

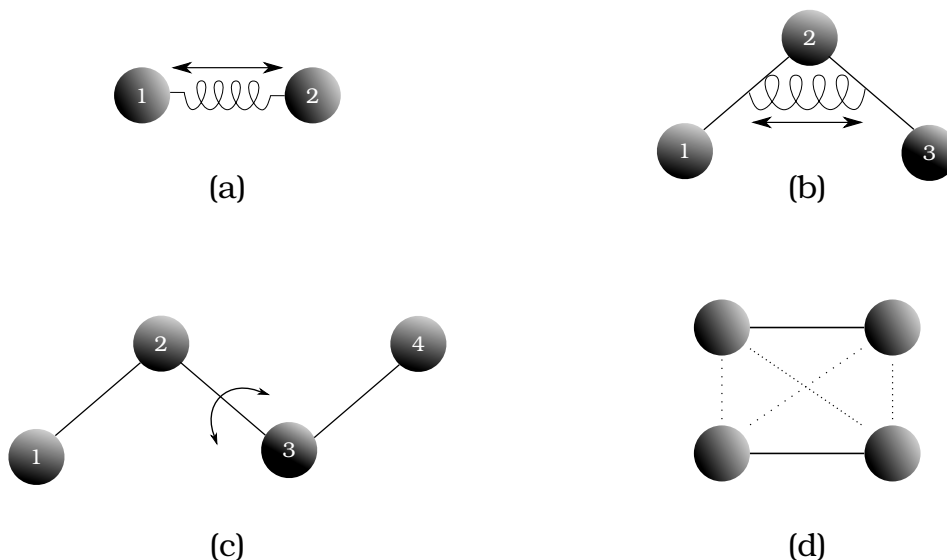


Figure 17 Les interactions en mécanique moléculaire. (a) Vibration des liaisons. (b) Variation des angles. (c) Variation des angles dièdres. (d) Interactions non-covalentes entre deux molécules diatomiques.

2.3.1 Le champ de forces

L'ensemble des équations utilisées pour décrire les interactions entre atomes, ainsi que les paramètres utilisés dans ces équations forment ce que l'on appelle un *champ de forces*. Le choix du champ de forces en dynamique moléculaire constitue une étape cruciale. En effet, chaque champ de forces est paramétré pour des classes de molécules spécifiques et les validations de ces potentiels d'interactions sont faites en comparant différentes propriétés mesurées expérimentalement ou calculées théoriquement. Pour choisir un champ de forces adapté au problème que l'on souhaite étudier, il est donc nécessaire de s'informer sur le type de molécules utilisées pour la paramétrisation ainsi que sur les propriétés utilisées pour la validation. Si ces propriétés sont déterminées par des interactions moléculaires jouant un rôle important dans le problème à l'étude, alors le champ de forces correspondant peut servir de base raisonnable comme potentiel d'interaction pour les simulations.

Le champs de forces *OPLS-AA* (Optimized Potential for Liquid Simulation - All Atom) (27) a été développé en utilisant un ensemble de liquides organiques purs comprenant par exemple des alcanes, des cétones, des amides ou des ethers. Les paramètres utilisés sont optimisés pour reproduire des données structurales et thermodynamiques tels que la densité à l'état liquide et l'enthalpie de vaporisation. Ces propriétés dépendent fortement des interactions inter-moléculaires. Or, il se trouve que ces interactions jouent un rôle primordial dans le comportement des mésophases (28). Dans ce mémoire de maîtrise, ainsi que dans les travaux précédents (4, 5, 6), le champ de forces OPLS-AA est donc utilisé. Les équations et leurs paramètres employés dans ce champ de forces sont décrits ci-dessous.

Liaisons et angles

Les liaisons et les angles entre atomes sont représentés par un potentiel harmonique (Eq. 2.7). Un tel potentiel nécessite deux paramètres : une position d'équilibre ou un angle d'équilibre (x_0) et une

constante de force (k). La valeur d'équilibre représente le minimum énergétique : toute déviation de cette position d'équilibre entraîne une augmentation de l'énergie potentielle. La constante de force représente la facilité avec laquelle la liaison ou l'angle peut être éloigné de cette position d'équilibre.

$$V_{\text{lien/angle}} = k(x - x_o)^2 \quad [2.7]$$

Angles dièdres

Un angle dièdre est un angle entre deux plans. Sur la figure 17(c), il s'agit des plans formés par les atomes 1-2-3 et 2-3-4. Une variation de cet angle est donc équivalent à une rotation autour du lien entre les atomes 2 et 3. Mathématiquement, une telle rotation est représentée par une somme de fonctions cosinus, équation 2.8, où ϕ est l'angle dièdre et les coefficients k_i sont les coefficients de la torsion, révélant l'importance relative de chaque fonction cosinus.

$$V_{\text{dièdre}} = k_1[1 + \cos(\phi)] + k_2[1 - \cos(2\phi)] + k_3[1 + \cos(3\phi)] \quad [2.8]$$

Interactions non liantes

Le champ de forces OPLS-AA possède deux types d'interactions non liantes : les interactions de van der Waals et de Coulomb (27). L'interaction de van der Waals permet des interactions entre tous les atomes, qu'ils soient chargés ou non, car elle dépend uniquement de la distance entre deux atomes. Elle représente une somme des forces de Keesom, des forces de Debye et des forces de London. Son expression est donnée par un potentiel de Lennard-Jones, équation 2.9.

$$V_{\text{vdW}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad [2.9]$$

Le paramètre ϵ détermine la profondeur du puits de potentiel, le paramètre σ représente la distance à partir de laquelle le potentiel passe d'attractif à répulsif. La figure 18 est une représentation

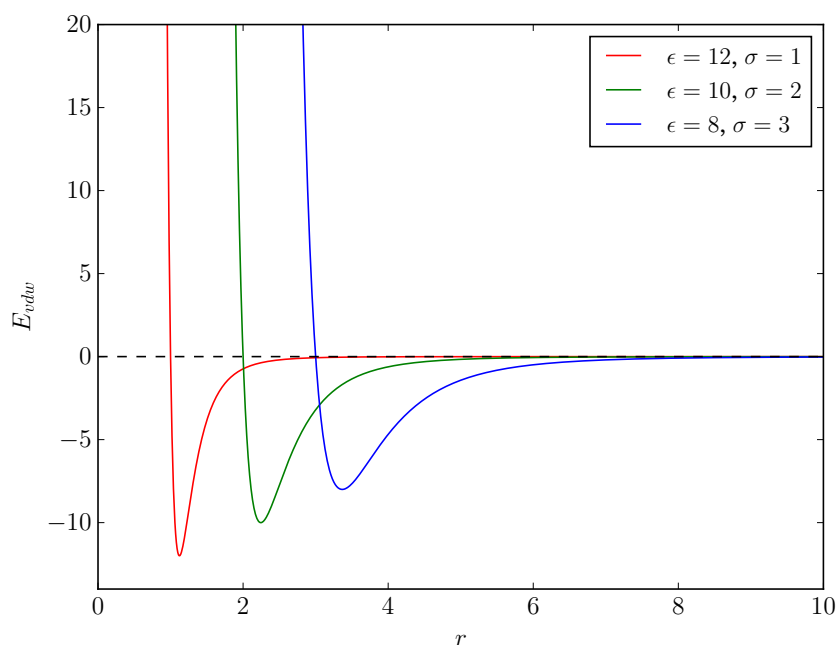


Figure 18 Potentiel de Lennard-Jones et influence des paramètres ϵ et σ

graphique du potentiel de Lennard-Jones et montre l'influence des paramètres ϵ et σ .

Contrairement aux forces de van der Waals, l'interaction de Coulomb décrit les forces qui s'exercent sur les espèces chargées : les atomes qui portent une charge partielle.

$$V_{\text{Coulomb}} = k_e \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad [2.10]$$

où k_e est la constante de Coulomb $\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)$, q_i est la charge partielle de l'atome i et r_{ij} est la distance qui sépare les deux atomes i et j .

Une fois le champ de forces choisi, nous avons déterminé les approximations décrivant les interactions entre atomes. À partir de conditions initiales (positions et vitesses de chaque atome) nous pouvons alors générer les coordonnées des atomes en fonction du temps en intégrant les équations de mouvement de Newton : c'est le principe de la dynamique moléculaire classique.

2.3.2 Dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire classique correspond à l'intégration des équations du mouvement de Newton (Eq. 2.11) pour calculer les positions atomiques à partir des forces qui s'exercent sur chaque atome. Ces forces sont définies par le champ de forces ; il est donc crucial d'avoir un champ de forces adapté aux interactions qui existent dans la réalité pour les molécules à l'étude.

$$F_i = m_i a_i = m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = - \frac{dV}{d\mathbf{r}_i} \quad [2.11]$$

où F_i est la force qui s'applique sur l'atome i , m_i est sa masse, a_i son accélération, \mathbf{r}_i son vecteur position, t le temps et V le potentiel. On voit donc comment à partir du potentiel (le champ de forces), on peut calculer la force qui s'applique sur un atome, donc son accélération a_i et enfin sa position. Le *pas d'intégration* est l'intervalle de temps utilisé pour intégrer numériquement ces équations. En dynamique moléculaire "tout atome" (i.e. lorsque tous les atomes sont représentés explicitement), ce pas d'intégration est égal à un dixième du mouvement le plus rapide, pour représenter celui-ci correctement. La vibration d'un lien carbone - hydrogène est le mouvement le plus rapide, et correspond environ à 10 fs ($10 \cdot 10^{-15}$ s). Le pas d'intégration choisi est donc 1 fs. Une variante de l'algorithme de Verlet (29) est utilisé pour mettre à jour les positions en fonction du temps.

Dans toute simulation, il faut définir une *cellule de simulation* qui représente une portion du système à l'étude. Étant donné le petit nombre de molécules simulées, cette cellule est assez petite : de l'ordre de 1 à 10 nm³. Les surfaces représentent donc un pourcentage important du système, alors qu'au laboratoire, les effets de surfaces sont souvent négligeables par rapport au volume de l'échantillon. Pour limiter ces effets de surface importants en simulation, des *conditions périodiques aux limites* sont employées (figure 19). Dès qu'un atome sort de la cellule de simulation par un côté, il y retourne par l'autre côté, un peu comme le personnage de jeux vidéo Pacman. Les surfaces sont ainsi éliminées et le système simulé est pseudo-infini.

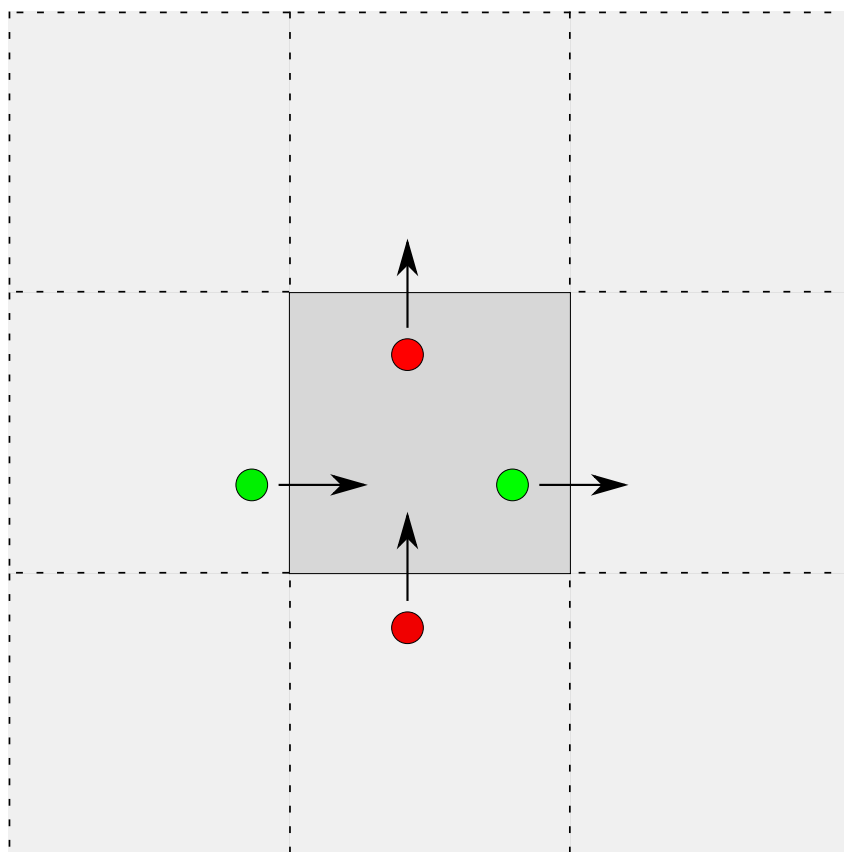


Figure 19 Conditions périodiques aux limites.

2.3.3 Limitations

Avec un pas d'intégration aussi petit (1 fs) et des systèmes comprenant plusieurs milliers d'atomes, les temps de simulation sont forcément limités à des temps très courts, de l'ordre de la nanoseconde. Il faut donc garder à l'esprit que la dynamique moléculaire "tout atome" permet seulement d'explorer des phénomènes physico-chimiques qui se déroulent sur une échelle de temps très courte. Ainsi, cette technique n'est pas adaptée pour explorer des phénomènes ayant un temps caractéristique de l'ordre de la micro-seconde ou plus. La formation des mésophases à partir de liquides isotropes par exemple demande des temps de calculs beaucoup trop longs pour être observés par dynamique moléculaire "tout atome".

Outre le problème de limitation temporelle, une limite spatiale apparaît également. En effet, une

mole de matière contient 10^{23} molécules. Lors de simulations, nous sommes limités à quelques centaines de molécules seulement. La question se pose de savoir si on peut représenter correctement un échantillon macroscopique avec un nombre si limité de molécules.

Les configurations initiales choisies constituent également une étape importante de la simulation. En effet, avec des temps de simulation courts et un nombre de molécules limité, *l'espace des phases* exploré est très restreint. Si l'on veut calculer des propriétés comparables à l'expérience, il est primordial que notre système soit représentatif de la réalité. Les propriétés calculées devraient dans l'idéal se faire sur la base d'une large exploration de l'espace des phases, c'est à dire à partir de moyennes sur un grand nombre de molécules (i.e. 10^{23} molécules) et sur un temps long par rapport aux mouvement moléculaires. Afin de se rapprocher de cet idéal, les résultats que nous utilisons pour nos interprétations proviennent d'une moyenne sur six trajectoires découlant de six configurations de départ différentes, chacune correspondant à un point différent dans l'espace des configurations. La procédure spécifique utilisée pour atteindre ces points est décrite à la sous-section 2.4.3.

La simplicité des champs de forces utilisés en dynamique moléculaire constitue leur grand attrait, mais est aussi une limitation quant aux phénomènes qu'ils peuvent décrire. Ils constituent une assez bonne approximation pour représenter les variations d'énergie interne d'une molécule grâce aux termes liants qui représentent les variations d'énergies potentielles liées aux changements dans la longueur d'un lien, d'un angle ou d'une torsion. Cependant, les degrés de libertés électroniques sont seulement présents de manière implicite dans les paramètres des équations de champs de forces. Ces paramètres ne pouvant pas varier au cours d'une simulation, les propriétés dépendantes des mouvements électroniques ne peuvent donc pas être représentées de manières adéquates. Ainsi, une propriété comme la polarisabilité par exemple, qui est nécessaire pour l'induction de dipôles et qui eux même jouent un rôle dans les interactions inter-moléculaires, n'est pas représentée explicitement dans une champ de forces non polarisable tel qu'OPLS.

Comme toute expérience, la simulation comprend son lot d'incertitudes et d'erreurs. Cet aspect est souvent négligé car les ordinateurs ont tendance à être vus comme des machines de précision infinie,

qui ne commettent pas d'erreurs ; ce qui est évidemment faux. Contrairement aux calculateurs analogiques, où les nombres sont représentés par des grandeurs physiques comme l'intensité d'un courant électrique, les calculateurs digitaux remplacent les nombres par des *bits*. Or, le nombre de bits disponibles dans la mémoire pour représenter un nombre n'est pas infini, la précision avec laquelle un nombre décimal peut être représenté est donc limitée. De plus, la conversion entre le système décimal utilisé par les hommes et le système binaire utilisé par les machines entraîne une perte de précision si le nombre décimal n'est pas une puissance de 2 (30). Ce type d'erreurs rentre dans la catégorie des erreurs d'arrondis. Il existe également les erreurs dans les données de départ, les erreurs d'approximation et dans une moindre mesure, les erreurs aléatoires (31). Les erreurs dans les données de départ, popularisées par l'expression "*Garbage In, Garbage Out*", surviennent quand l'utilisateur entreprend un calcul sur un système qui n'a aucun sens physique. Même si le calcul ne plante pas avant la fin, le résultat n'aura aucune signification. Les erreurs d'approximation sont liées à la manière dont les algorithmes fonctionnent. Ceux-ci ont tous des limites au-delà desquelles les résultats ne sont pas fiables. On peut citer par exemple la troncature d'une série qui en principe devrait être infinie. On compte aussi les erreurs aléatoires, qui peuvent être causées par des facteurs comme des fluctuations de courant dans les circuits électroniques. Ces erreurs tendent à être éliminées par du matériel de haute qualité. Finalement, les erreurs humaines comme des erreurs de programmation dans le code utilisé ou des erreurs de paramétrages dans un champ de forces ne sont pas à négliger. Ce qu'il faut retenir, c'est que toutes ces petites erreurs qui paraissent dérisoires finissent par s'accumuler au cours d'un long calcul et mènent à des résultats erronés. Ces remarques valent pour toutes les méthodes, qu'elles soient *ab initio*, atomistique, ou autre.

2.4 Approche employée

2.4.1 Paramétrisation du champ de forces

Malgré le fait que le champ de forces utilisé, OPLS-AA (27), soit relativement complet, certains termes n'étaient pas présents pour les molécules étudiées au projet 1. Avant de pouvoir faire la dynamique moléculaire, il a donc fallu ajouter les termes manquants. Pour ce faire, il y a deux options. Soit on utilise les termes associés aux atomes qui sont semblables d'un point de vue chimique aux atomes manquants, soit on calcule ces termes par des méthodes *ab initio*. Dans le cadre de ce projet, ces deux méthodes ont été utilisées. Quand des calculs *ab initio* sont entrepris, il est primordial d'utiliser les mêmes méthodes de calcul et ensemble de bases qui ont été utilisés lors de la création du champ de forces. Ainsi, la méthode Hartree-Fock restreinte avec l'ensemble de base 6-31g* a été utilisé. Les atomes impliqués dans les termes manquants sont montrés à la figure 20, et leurs paramètres sont en annexes. Les calculs ont été faits avec le programme Gaussian09 (32).

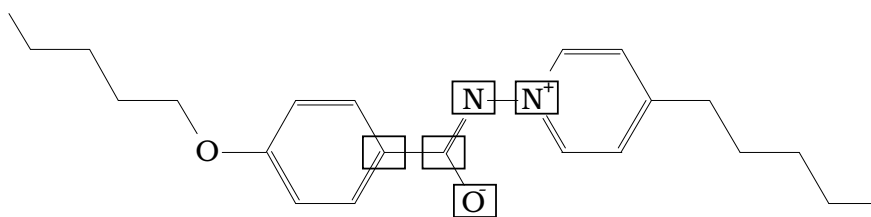


Figure 20 Atomes manquants dans le champ de forces.

Pour récupérer les termes liants de champ de forces par calcul, la méthode est très rapide à mettre en place. On procède à un balayage du lien, de l'angle ou de l'angle dièdre, puis on ajuste la courbe du terme correspondant sur ces données (eqs. 2.7 ou 2.8). Un balayage consiste à partir de la valeur d'équilibre d'un lien ou d'un angle, puis se faire varier ce lien ou cet angle en enregistrant la variation d'énergie associée. Par exemple, pour un lien dont la valeur d'équilibre est 1,50 Å, le balayage se fera de 1,49 à 1,51 Å par incrément de $1 \cdot 10^{-3}$ Å. L'énergie à chaque étape est

calculée et reportée en fonction de la longueur du lien. La figure 21 montre un exemple de balayage *ab initio* et la courbe ajustée sur ces données (Eq.2.7) pour extraire le paramètre k de l'équation pour un lien carbone - carbone d'une molécule du projet 1.

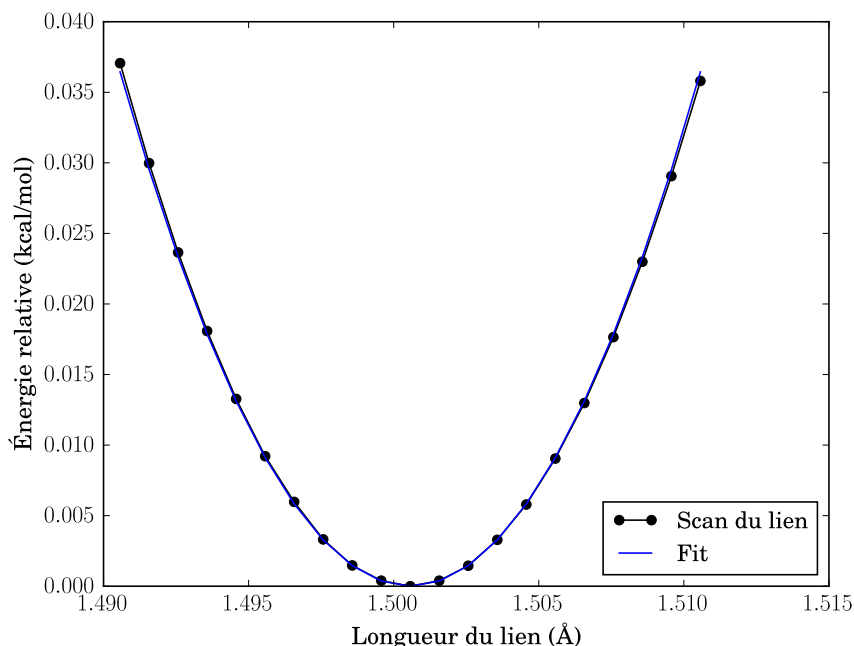


Figure 21 Balayage d'un lien C-C et courbe ajustée ($E = k(x - x_0)^2$) sur les données du balayage.
 $k = 364,5 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{\AA}^{-2}$ et $x_0 = 1,5006 \text{ \AA}$

Les termes non-liants ϵ et σ du potentiel de Lennard-Jones (équation 2.9) dépendent principalement de l'hybridation des atomes et ont donc été choisis parmi les paramètres existant d'OPLS-AA. Les termes de charges partielles q_i sont calculés avec la méthode ESP (ElectroStatic Potential) : le potentiel électrostatique est calculé autour de la molécule, et les charges partielles atomiques sont ajustées pour reproduire ce potentiel électrostatique tout en assurant la neutralité de la molécule. Tous les paramètres sont ensuite ajoutés au fichier du champ de forces, dont un exemple est montré en annexe.

2.4.2 Construction des cellules de simulation

Cette sous-section concerne la construction des cellules de simulation. Les grandes lignes seulement sont données ici, le lecteur intéressé peut se référer à la documentation des programmes utilisés, données dans la bibliographie.

Pour la construction de cellule, trois programmes différents sont utilisés : *Avogadro* (33) ou *GaussView* (l'interface graphique de Gaussian09) pour la construction d'une molécule, *moltemplate* (34) pour la génération d'un système moléculaire (phase SmA dans le cas présent) et enfin *VMD* (35) pour visualiser ces systèmes.

Avogadro et *GaussView* sont particulièrement bien adaptés à la construction de petites molécules organiques. Les coordonnées atomiques peuvent facilement être récupérées dans un fichier texte pour être utilisées par *moltemplate*. Une liste de liens est également nécessaire pour *moltemplate* et disponible dans *Avogadro* et *GaussView*. La liste des coordonnées et des liens est ensuite formatée au format de *moltemplate*. Il s'agit d'un programme écrit dans le langage de programmation *Python* (36) qui a besoin de plusieurs fichiers textes pour fonctionner : un fichier contenant les paramètres de champ de forces, un fichier contenant les coordonnées, les types et les charges de chaque atome ainsi qu'une liste de liens, et un fichier spécifiant la taille de la boîte et les transformations (translation, rotations, ...) à opérer sur la molécule pour créer un système moléculaire complet.

Pour s'assurer que le système construit soit réaliste d'un point de vue chimique, une visualisation s'impose. *VMD* est l'outil idéal puisqu'il permet de lire des fichiers comprenant un grand nombre d'atomes, comme c'est le cas en dynamique moléculaire. La figure 22 est un exemple de cellule de simulation construite selon la démarche décrite ici. Il s'agit de trois couches smectiques composées des molécules du projet 1, avec $n = 1$.

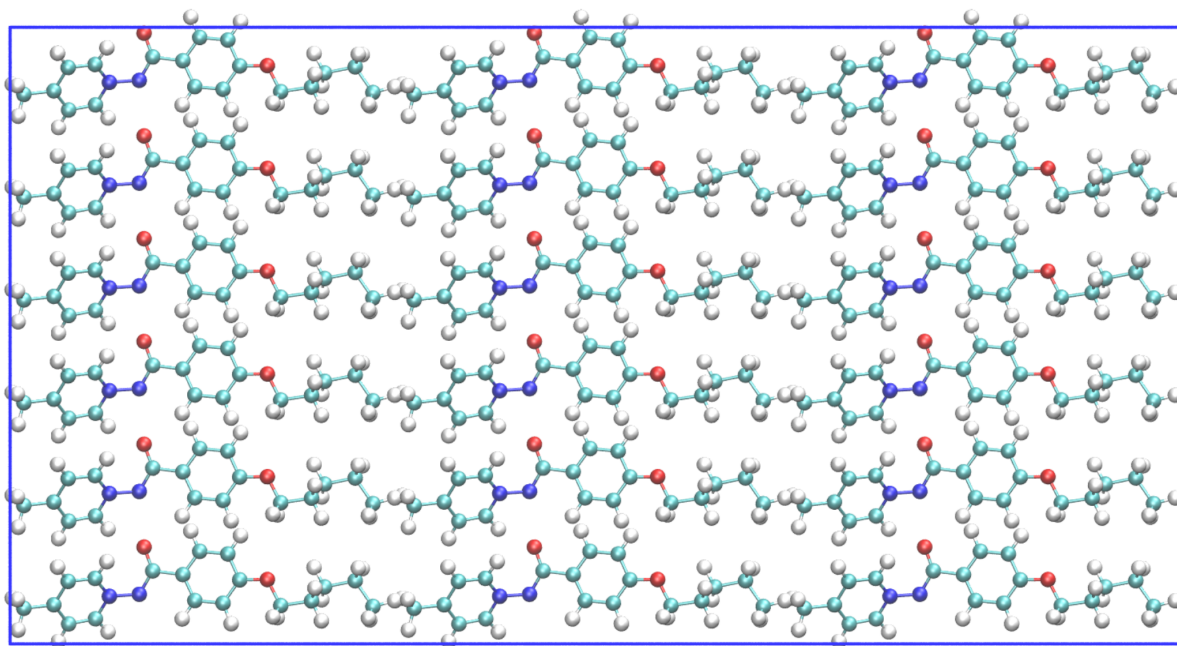


Figure 22 Cellule de simulation initiale, visualisée avec *VMD*.

2.4.3 Équilibre mécanique

Une fois la cellule de simulation construite, celle-ci est soumise à un protocole de compression/dilatation pour éliminer les contraintes provenant de son volume arbitrairement imposé par la construction. En effet, le volume optimal d'une cellule de simulation peut se calculer à partir de la densité expérimentale du système étudié, si elle est disponible. Cependant, il est peu probable que ce volume soit optimal du point de vue du champ de forces. De ce fait, un autre critère est nécessaire. Un minimum d'énergie par rapport au volume de la cellule et aux coordonnées atomiques est utilisé ici et constitue ce que l'on appelle le *critère d'équilibre mécanique*. Avec l'équilibre matériel et l'équilibre thermique, l'équilibre mécanique fait partie des trois critères auxquels un système physique doit répondre pour être considéré à l'équilibre thermodynamique (37). Dans nos cellules de simulation, l'équilibre matériel est imposé par les conditions aux limites périodiques (figure 19), aucun flux net de matière ne peut avoir lieu. L'équilibre thermique quant à lui est maintenu à l'aide du thermostat employé lors des dynamiques (section 2.4.4). En atteignant l'équilibre mécanique, le système tend vers l'équilibre thermodynamique global ; les propriétés calculées sur ce système sont

donc plus réalistes.

Le protocole utilisé pour atteindre le critère d'équilibre mécanique est relativement simple. La dimension x de la cellule, par exemple, est modifiée d'un certain incrément, tout en gardant les dimensions y et z constantes. Les positions atomiques sont optimisées afin d'obtenir un minimum en énergie potentielle pour le volume donné. Si l'énergie calculée pour ce volume est plus petite après la modification qu'avant, alors la modification est répétée sur la même dimension et dans la même direction (i.e. compression ou dilatation dans la dimension x). Quand l'énergie augmente, la modification est faite dans la direction opposée : on passe d'une compression à une dilatation et *vice versa*. Quand l'énergie augmente de nouveau, cela signifie qu'un minimum en énergie est atteint pour la dimension considérée. La procédure est donc répétée pour une autre dimension, jusqu'à ce que les trois dimensions atteignent leurs valeurs optimales d'un point de vue énergétique. Toutes ces étapes sont reproduites avec quatre incréments de plus en plus petits ($0,1\text{\AA}$ - $0,05\text{\AA}$ - $0,01\text{\AA}$ - $0,005\text{\AA}$). Ces incréments ont été déterminées dans des travaux précédents (6). L'énergie totale de la cellule tend ainsi vers un minimum d'énergie par rapport aux coordonnées atomiques et à son volume. Ce protocole est illustré par les graphiques de la figure 23. À gauche, l'énergie est tracée en fonction de la dimension x . Dans cet exemple, on commence (point 0) par une compression, x diminue. Une diminution de l'énergie est associée à ce mouvement. Celui-ci est donc répété, jusqu'à l'atteinte du point 1 où l'énergie augmente. La dimension x est ramenée à sa taille précédente (point 2) et, comme après chaque changement de dimension, les coordonnées atomiques sont optimisées. Un mouvement opposé est alors commencé (dilatation selon x). L'énergie augmente directement à cette étape (point 3), ce qui confirme qu'un minimum local selon la dimension x était atteint au point 2. Une compression selon x est faite pour ramener la dimension x à sa taille précédente (point 4), et une autre dimension est optimisée : on remarque que la dimension x ne bouge plus pour quelques étapes. Ainsi de suite, chaque dimension est optimisée avec des incréments de plus en plus petits. À droite de la figure 23, l'énergie est tracée en fonction du nombre total d'étape de la procédure. On voit que celle-ci diminue et converge vers une valeur finale correspondant au volume optimal du point de vue du champ de forces.

Cette procédure de compression/dilatation pour atteindre l'équilibre mécanique permet de générer des configurations différentes qui servent de points de départ pour la dynamique moléculaire. En effet, à cause de l'anisotropie des CL, les dimensions de la cellule ne sont pas équivalentes. Un ordre différent dans la procédure de compression/dilatation ($x \rightarrow y \rightarrow z$ VS $y \rightarrow z \rightarrow x$) permet d'explorer des chemins différents sur l'espace des configurations et donc d'obtenir des points de départ différents, mais correspondant chacun à des minimums locaux d'énergie potentielle, sur lesquels des moyennes peuvent être faites après la dynamique. Ainsi, l'espace des configurations est mieux échantillonné.

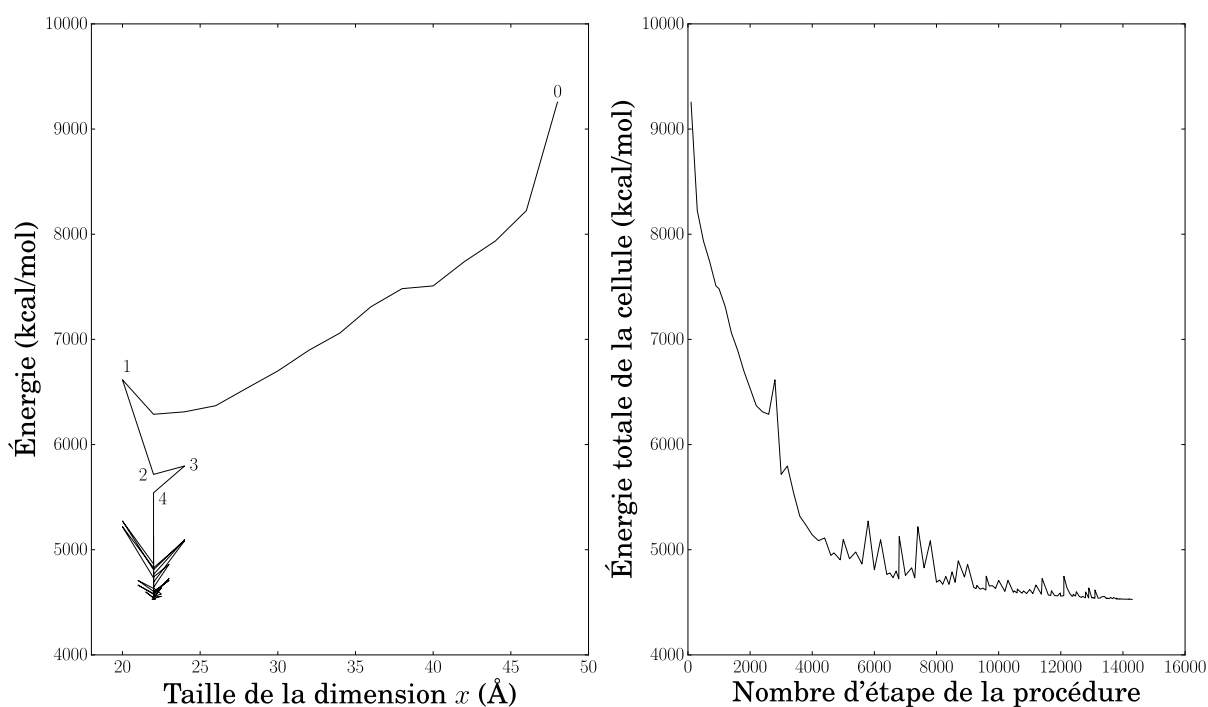


Figure 23 Représentation graphique de la procédure de compression/dilatation. A gauche, un exemple pour la dimension x . A droite, l'énergie totale en fonction de l'avancement de la procédure.

2.4.4 Montée en température

Après la procédure de compression/dilatation, différentes cellules de simulation sont prêtes à être utilisées en dynamique moléculaire. Elles suivent toutes le même protocole de chauffage, décrit dans cette sous-section. La montée en température permet de fournir de l'énergie au système et de

voir comment celui-ci se comporte. On pourra ainsi observer des réarrangements inter-moléculaires si l'arrangement initial n'est pas favorable. Ces changements seront capturés à travers les valeurs des énergies non-liantes.

La montée en température se fait de 100K à 400K par incrément de 20K. Avec des essais préliminaires, on trouve qu'une dynamique de 1 ns à chaque température est suffisante pour que le système soit globalement stable. Une telle durée représente un bon compromis pour avoir un nombre suffisant de configurations à chaque température et un temps assez court pour limiter la propagation des erreurs numériques. Ainsi, à chaque température, les premières 200 ps ($200 \cdot 10^{-12}$ s) sont réservées à l'équilibration, et les propriétés d'intérêt sont moyennées sur les 800 ps restantes. Un exemple est montré à la figure 24, pour une molécule du projet 2. La courbe noire représente l'énergie totale d'une cellule de simulation en fonction du temps, et la courbe verte représente une moyenne glissante sur cinq points à partir de 200 ps. On voit sur cette figure que la valeur de l'énergie totale de la cellule de simulation oscille autour d'une valeur moyenne d'environ $-7330 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

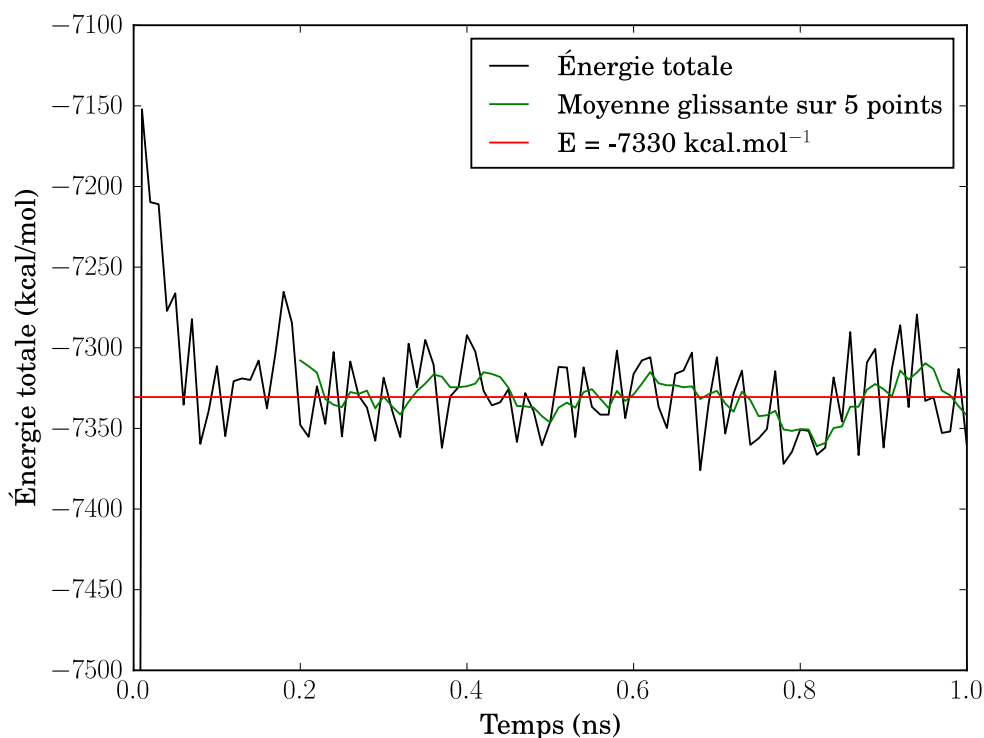


Figure 24 Énergie totale d'une cellule de simulation en fonction du temps.

Le dernier point de la trajectoire de chaque température est utilisée comme point de départ pour la température supérieure. L'ensemble thermodynamique utilisé pour ces simulations est l'ensemble NPT (nombre de particules constant, pression et température constantes). La température et la pression sont gardées constantes en utilisant les algorithmes de Nosé-Hoover (38).

2.4.5 Analyse des énergies non liantes

Une mésophase est caractérisée par l'organisation spatiale des mésogènes. Les interactions entre les mésogènes peuvent être révélatrices de cette organisation et donc donner de l'information sur les mésophases. Des termes énergétiques disponibles lors des simulations, seuls les termes non-liants peuvent nous être utiles, puisque les termes liants se limitent aux interactions entre les atomes séparés par une, deux ou trois liaisons seulement. Nous verrons au chapitre suivant qu'ils n'apportent pas beaucoup d'information permettant de discriminer les différentes mésophases.

Les termes non-liants se décomposent en deux parties : les interactions de van der Waals et les interactions de Coulomb. La partie attractive de l'énergie de van der Waals (eq. 2.9) augmente rapidement. On voit à la figure 18 qu'après environ 1 nm, l'interaction tend vers zéro. Par conséquent, ce potentiel d'interaction ne peut pas nous donner d'informations au delà d'environ 10 \AA , ce qui peut être un facteur limitant pour la discrimination de différentes mésophases. Au contraire, l'énergie de Coulomb (eq. 2.10) est d'une grande utilité puisque celle-ci est à longue portée et permet de caractériser plusieurs domaines d'interactions. Ces deux domaines sont qualifiés de domaines à courte portée (CP) et à longue portée (LP). En effet, le calcul de ce terme énergétique est divisé en deux parties pour rendre son interprétation efficace. La méthode Particle Mesh Ewald (PME) (39) est utilisée à cette fin. Cette méthode consiste à utiliser une distance de troncature, pour faire en sorte que la somme lentement convergente de l'équation 2.10 soit remplacée par deux sommes rapidement convergentes (40). Pour les distances inférieures à la distance de troncature (le domaine à courte portée), l'énergie est calculée dans l'espace direct à l'aide de l'équation 2.10 multipliée par

un facteur de pondération :

$$V_{Coulomb\ CP} = erfc(\beta(r_c)r_{ij})E_{Coulomb} \quad [2.12]$$

$erfc$ est la fonction erreur complémentaire et β le facteur de pondération qui détermine le poids relatif entre l'espace direct et l'espace réciproque. Plus β est grand, plus le nombre d'interactions calculées dans l'espace direct est grand et *vice versa*. Ce facteur dépend de la distance de troncature (r_c) utilisée. Toutes les autres interactions, au-delà de la distance de troncature, sont calculées dans l'espace réciproque avec l'équation 2.13 :

$$V_{Coulomb\ LP} = 1 - erfc(\beta(r_c)r_{ij})E_{Coulomb} \quad [2.13]$$

Dans le présent mémoire, la distance de troncature utilisée est de 1 nm, comme dans les travaux précédents. La seule contrainte sur cette distance de troncature est qu'il ne faut pas qu'elle soit supérieure à la moitié de la dimension la plus petite de la cellule de simulation pour éviter qu'une interaction ne soit comptée deux fois.

Pour les phases smectiques, les domaines à courte et longue portées permettent de caractériser des interactions entre les mésogènes qui sont directement voisins dans une même couche (domaine CP) et des mésogènes dans des couches adjacentes et qui ne sont pas directement voisins dans une même couche (domaine LP). Cette situation est représentée à la figure 25.

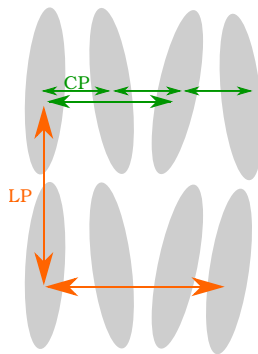


Figure 25 Domaines à courte et longue portée de l'énergie de Coulomb.

Ainsi, on a une relation directe entre le domaine CP et les interactions à l'intérieur d'une couche. Pour le domaine LP, il n'y a pas de relation directe. Cependant, il a été montré (6) qu'une énergie de Coulomb LP plus négative (donc plus attractive) correspond à des couches smectiques plus proches les unes des autres. Des conclusions peuvent donc être tirées entre l'arrangement des couches et l'énergie de Coulomb LP, ainsi qu'entre l'arrangement des mésogènes au sein d'une couche et l'énergie de Coulomb CP. Les résultats expérimentaux sont confrontés à cette analyse dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1 Travaux antérieurs

Les mésogènes étudiés lors de travaux précédents au sein du laboratoire (4, 5, 6) consistent en deux familles : les sulfinates et les carboxyles. Les molécules de ces deux familles sont représentées à la figure 26. Lors de ces travaux, trois paramètres différents ont été étudiés : la nature du dipôle externe (ester sulfinique ou carboxylique), l'orientation relative des deux esters (parallèles ou antiparallèles), et la longueur des chaînes alkyles. Deux longueurs de chaînes ont été étudiées : $n = p = 6$ et $n = p = 10$. La nomenclature utilisée pour identifier ces molécules est la suivante : les longueurs de chaînes sont identifiées par C6 ou C10, la direction du dipôle du corps rigide est représentée par *Coo-t* ou *ooC-t* (ce dernier signifiant que l'oxygène est directement relié au groupement tolane, représenté par la lettre *t*), et la nature du dipôle terminal est représentée par la lettre C pour carboxyle ou S pour sulfiniate.

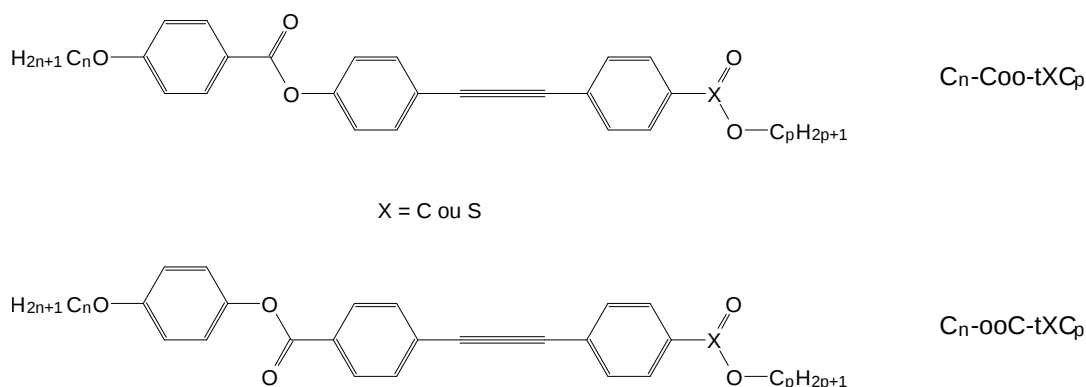


Figure 26 Molécules étudiées lors des travaux précédents.

Ces molécules ont été choisies pour mieux comprendre quels sont les facteurs moléculaires qui déterminent l'apparition de la phase SmC. En effet, on voit à la figure 27 que l'existence et le

domaine de stabilité thermique de cette phase sont intimement liés à la structure des molécules. Ainsi, on remarque par exemple que pour une même longueur de chaîne, la nature de l'ester semble déterminer l'apparition de la phase SmC (C6-*oo*C-*t*SC6 VS C6-*oo*C-*t*CC6), ou bien que la longueur de chaîne détermine la plage de stabilité thermique de cette phase (C6-*oo*C-*t*CC6 VS C10-*oo*C-*t*CC10).

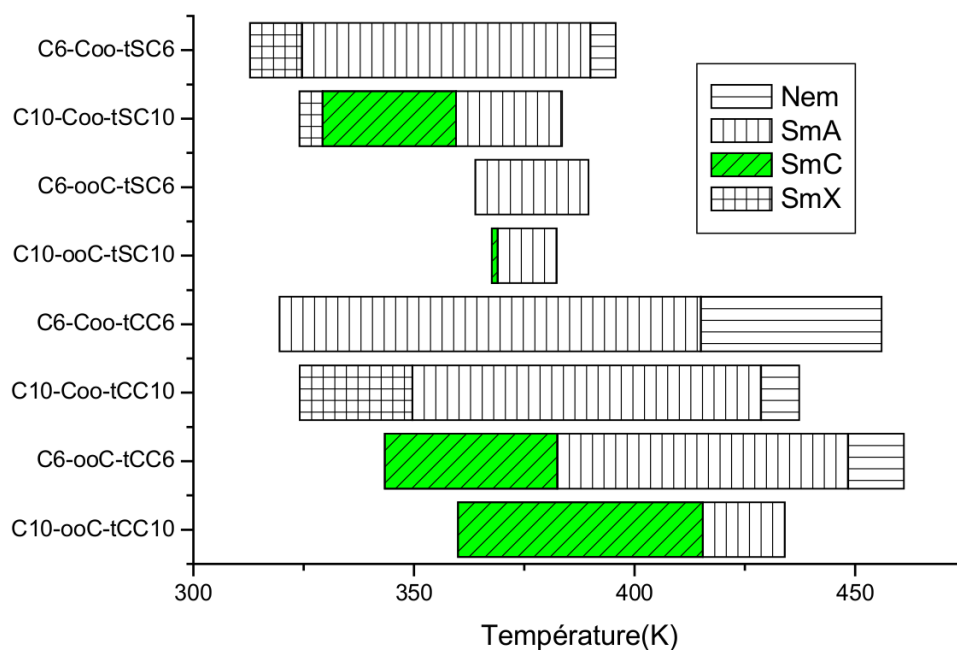


Figure 27 Polymorphisme expérimental des molécules étudiées par simulation lors des travaux précédents. SmX est une phase smectique qui n'a pas été identifiée plus précisément.

Le protocole de simulation employé lors de ces études est relativement simple. L'arrangement SmC est initialement imposé aux mésogènes dans la cellule de simulation. En augmentant la température, de l'énergie est fournie aux molécules pour que celles-ci puissent se réorganiser dans un arrangement plus favorable. Les valeurs des énergies non-liantes reflètent cette réorganisation. En séparant les interactions de Coulomb en des domaines à courte et longue portées, on peut voir comment les molécules interagissent avec leurs voisines dans une même couche et entre les couches.

De manière générale, deux conclusions sont tirées de ces travaux. Premièrement, les valeurs de l'énergie non-liante de van der Waals sont surtout influencées par le nombre de groupements CH_2 des chaînes alkyles. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné la nature dispersive de ces

interactions, représentée par le potentiel de Lennard-Jones. Dans une moindre mesure, la longueur des chaînes alkyles influence également le potentiel de Coulomb à courte portée. Cette observation est expliquée par le fait que de longues chaînes mobiles nuisent aux interactions entre les corps rigides, qui sont porteurs des charges partielles les plus élevées sur les mésogènes et sont donc les principaux contributeurs aux énergies de Coulomb. Deuxièmement, une attraction plus forte à courte portée (i.e. des interactions coulombiennes à courte portée plus négatives) est observée pour les mésogènes qui présentent la phase SmC sur une plus grande plage de température. Une attraction plus forte entre les corps rigides à l'intérieur d'une couche s'avère donc nécessaire à la formation de la phase SmC. Pour le potentiel de Coulomb à longue portée, il a été démontré (6) qu'une valeur plus négative (une attraction plus grande) va de pair avec des couches smectiques plus proches, pour des mésogènes ayant une même longueur de chaîne. Étant donnée la dépendance en $\frac{1}{r}$ de l'énergie potentielle de Coulomb, une interaction plus grande en valeur absolue correspond à une distance plus petite entre les corps en interaction.

3.2 Projet 1

Le projet 1 concerne l'étude des molécules montrées à la figure 12. Ces mésogènes forment la mésophase SmA. Cependant, plusieurs types de mésophases SmA existent pour les mésogènes possédant un dipôle longitudinal assez fort, et celles-ci sont classées selon la longueur caractéristique (d) de la périodicité des couches smectiques (41). Lorsque cette longueur est approximativement égale à la longueur d'une molécule, la mésophase est appelée SmA mono-couche, où SmA₁. Si au contraire, cette longueur est environ égale à deux fois la longueur d'une molécule, la mésophase est appelée SmA bi-couche, où SmA₂. Il existe un cas intermédiaire, où la longueur d d'une couche est comprise entre une et deux fois la longueur moléculaire. Dans ce cas, la mésophase est appelée SmA partiellement bi-couche, SmA _{d} . La figure 28 résume la situation en montrant les arrangements moléculaires de chacune de ces mésophases. Les flèches représentent les axes longitudinaux des mésogènes.

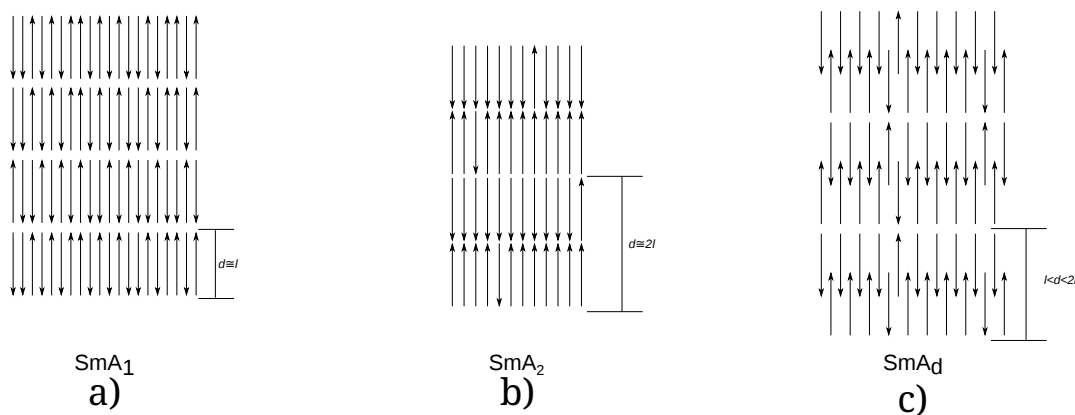


Figure 28 Représentation schématique des phases SmA_1 , SmA_2 et SmA_d . Les flèches représentent les axes longitudinaux des mésogènes.

Dans la littérature, ces différentes associations au niveau moléculaire s'explique par la minimisation des répulsions dipolaires (20). Ces dipôles sont arrangés de manière aléatoires vers le haut et vers le bas dans la mésophase SmA_1 , alors qu'un arrangement anti-parallèle est favorisé dans la mésophase SmA_2 , ce qui mène à cet arrangement particulier des mésogènes. La structure de la mésophase SmA_d est similaire à celle de la mésophase SmA_2 , à l'exception d'un recouvrement partiel des molécules dans le sens de la longueur.

Dans le cas présent, seules les mésophases SmA_1 et SmA_d sont d'intérêt. En effet, on voit à la figure 29 que lorsque la longueur de la chaîne alkyle n des mésogènes est égale à 2,3,4 ou 5, la longueur caractéristique de la couche smectique est environ égale à la longueur d'une molécule. On a donc la mésophase SmA_1 . Pour $n = 1$ cependant, la longueur caractéristique d est non seulement comprise entre une et deux fois la longueur moléculaire, mais ne suit pas du tout la tendance linéaire formée par les mésogènes pour lesquels $n = 2,3,4,5$. Ces mésogènes forment donc la mésophase SmA_d .

3.2.1 Analyse préliminaire

Le but de ce projet est de voir si par simulation, une différence dans les énergies potentielles de Coulomb est observée pour d'un côté $n = 1$, et de l'autre $n = 2,3,4,5$. Afin d'appliquer le protocole de simulation utilisé lors des études précédentes à ces molécules, deux séries de cellules

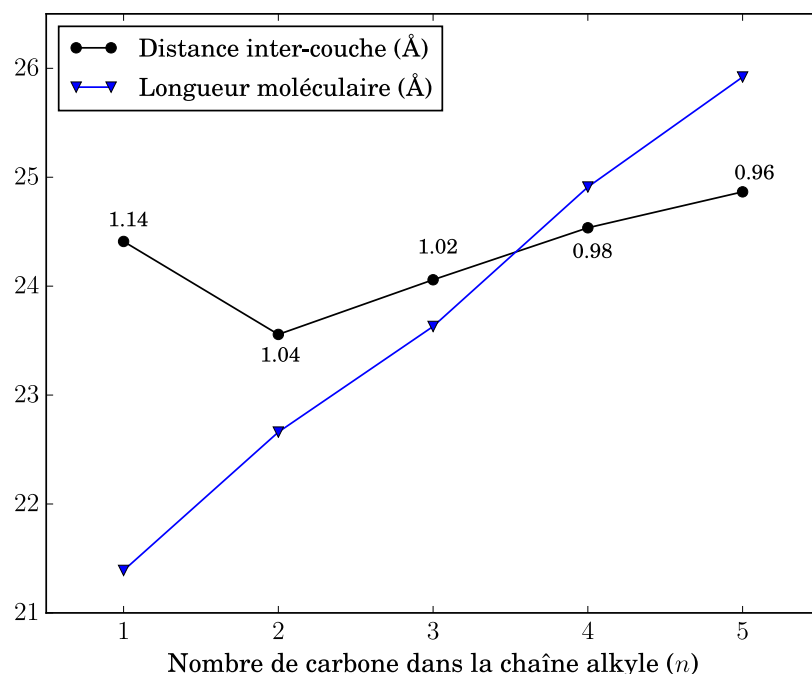


Figure 29 Distance entre les couches smectiques et longueurs des mésogènes en fonction de la longueur de la chaîne alkyle (n). Les chiffres indiquent le ratio entre la taille des couches smectiques et la longueur des mésogènes.

de simulation ont été préparées pour chaque longueur de chaîne. Dans la première série de cellule, les mésogènes ont été disposés par paires antiparallèles (série AP) pour représenter l'arrangement SmA_d . Dans l'autre série, les molécules ont été placées de façon à pointer dans la même direction (série P). L'hypothèse initiale était que pour $n = 1$, les cellules contenant les molécules par paires antiparallèles donneraient des énergies potentielles de Coulomb plus faibles que pour les autres longueurs de chaîne; et *vice versa* pour $n = 2 - 5$, l'arrangement antiparallèle étant favorisé expérimentalement pour $n = 1$ seulement.

L'énergie potentielle de Coulomb à courte portée en fonction de la longueur n de la chaîne alkyle pour cette première approche est montrée aux figures 30 pour les configurations antiparallèles et 31 pour les configurations parallèles. Les contributions à longue portée de l'énergie potentielle de Coulomb sont montrées aux figures 32 et 33. Seules trois températures sont montrées pour des raisons de clarté. Les barres d'erreurs correspondent aux écart types calculés à partir des moyennes sur les configurations initiales différentes.

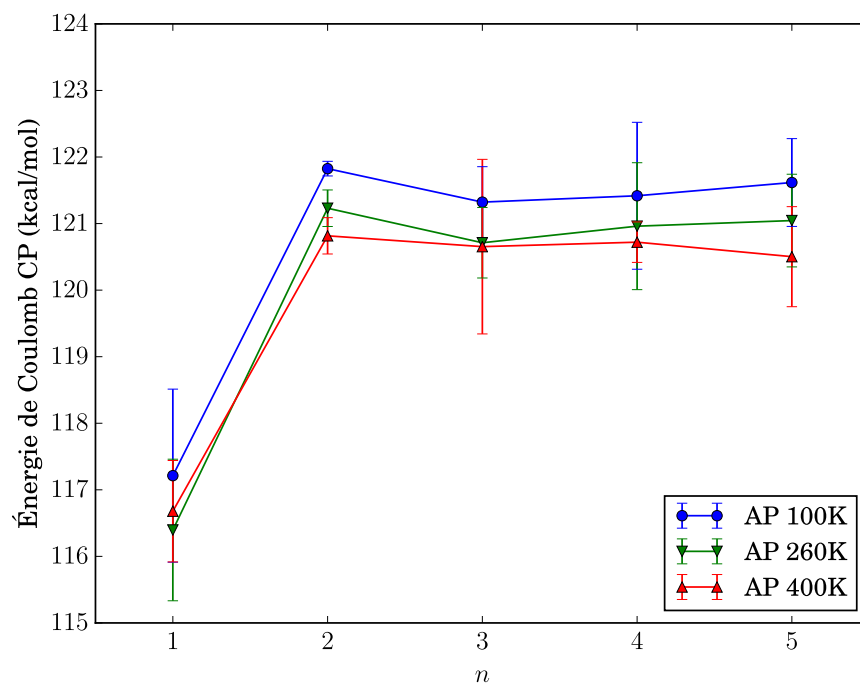


Figure 30 Énergie potentielle de Coulomb à courte portée pour les cellules de simulation contenant les mésogènes en configuration antiparallèle.

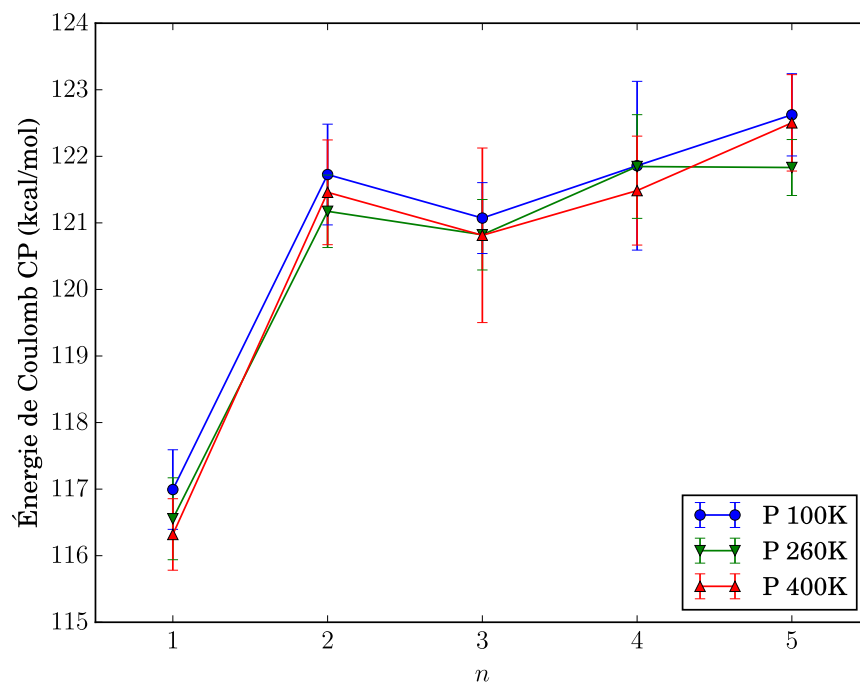


Figure 31 Énergie potentielle de Coulomb à courte portée pour les cellules de simulation contenant les mésogènes en configuration parallèle.

Comme on peut le constater sur les figures 30 et 31, les mésogènes avec $n = 1$ ont l'interaction à courte portée la plus faible pour les deux types de configurations (AP et P), et les quatre autres

mésogènes se trouve environ au même niveau énergétique. Les contributions à longue portée sont montrées aux figures 32 et 33.

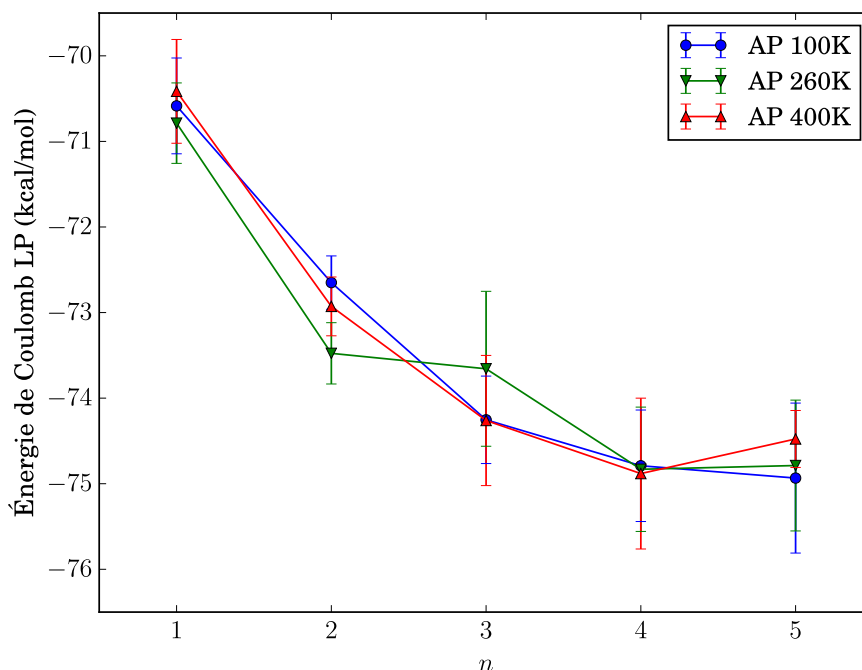


Figure 32 Énergie potentielle de Coulomb à longue portée pour les cellules de simulation contenant les mésogènes en configuration anti-parallèle.

À longue portée, le mésogène avec $n = 1$ possède également la plus faible interaction (la plus proche de 0) que ce soit pour les configurations P ou AP. Contrairement au terme à courte portée, la tendance n'est pas la même pour les quatre autres mésogènes. Cette analyse rapide nous montre que l'hypothèse initiale est erronée, c'est-à-dire que le fait de placer les molécules en paires antiparallèles ou parallèles n'a pas d'influence majeure sur le comportement de l'énergie potentielle de Coulomb. Puisque ce terme énergétique semble plutôt dépendre de la longueur de chaîne, une moyenne est faite sur toutes les configurations P et AP pour chaque longueur de chaîne. Ces résultats sont montrés dans les sous-sections suivantes, et une interprétation plus détaillée en terme de distance entre les molécules est faite.

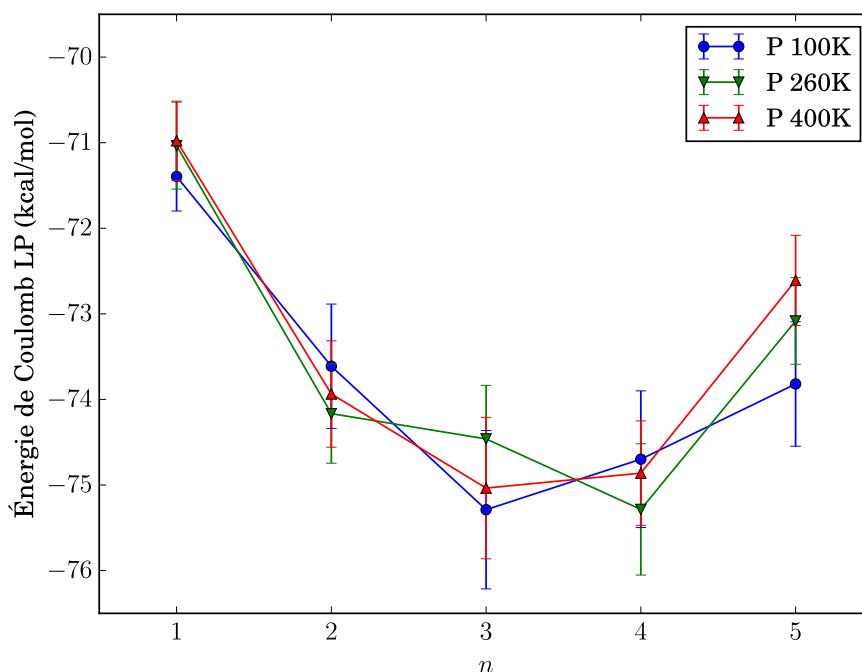


Figure 33 Énergie potentielle de Coulomb à longue portée pour les cellules de simulation contenant les mésogènes en configuration parallèle.

3.2.2 Énergies liantes

Les termes d'énergies liantes comprennent les elongations de liens, les cisaillement d'angles et les torsions d'angles dièdres. Il est peu probable que différentes mésophases puissent être distinguées à partir de ces termes puisqu'ils se limitent aux atomes liés entre eux par trois liaisons maximum et ne disent rien sur les interactions entre les mésogènes. La somme des termes liants (liens + angles + torsions) est montrée à la figure 34.

Comme prévu, ce terme énergétique ne permet pas de faire la distinction entre $n = 1$ et $n = 2, 3, 4, 5$. L'énergie liante est proportionnelle à la taille des molécules, c'est-à-dire que plus une molécule contient d'atomes, plus ce terme d'énergie potentielle augmente. Celui-ci augmente également avec la température. On explique facilement cette observation par l'agitation thermique qui augmente quand la température augmente. Les molécules "gigotent" plus, en moyenne, à plus haute température qu'à plus basse température, ce qui fait augmenter l'énergie potentielle associée aux vibrations moléculaires.

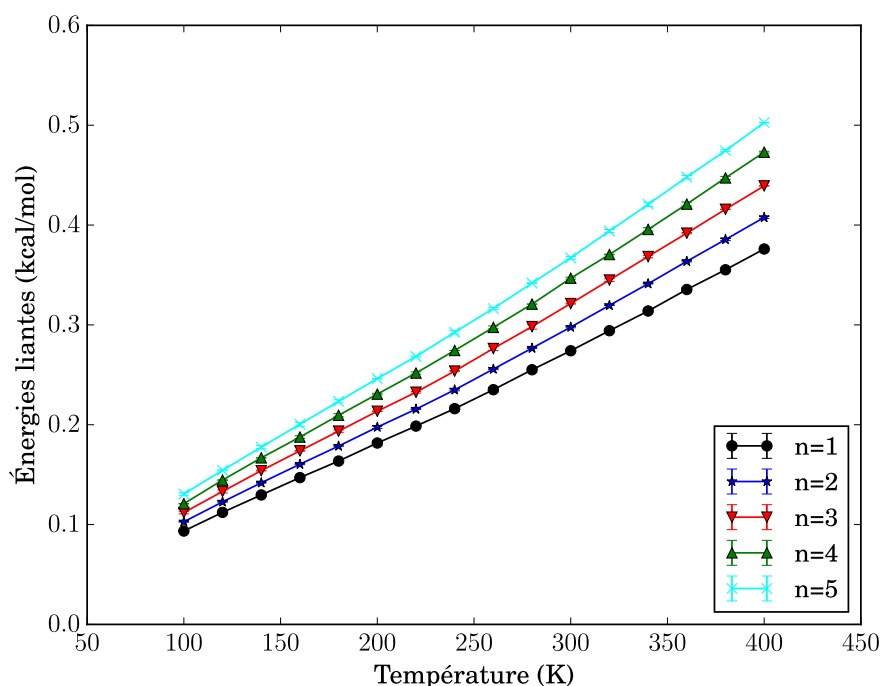


Figure 34 Énergies liantes (élongation de liens + cisaillement d'angles + torsion d'angle dièdre) pour le projet 1.

3.2.3 Énergie de van de Waals

La figure 35 montre l'énergie de van der Waals des molécules du projet 1. Comme lors des travaux précédents, plus la chaîne alkyle est longue, plus il y a d'interactions dispersives. Ceci se reflète dans le terme énergétique de van der Waals par des valeurs de plus en plus négatives pour les chaînes de plus en plus longues. En ce qui concerne l'effet de la température, la tendance est la même pour n allant de 1 à 5 : l'énergie augmente avec celle-ci. Cette observation s'explique par l'agitation thermique qui a une grande influence sur les chaînes alkyles, très flexibles. En apportant de l'énergie thermique, celles-ci bougent plus. Comme ce terme d'énergie potentielle va en $-\frac{1}{r^6}$, un petit changement dans la position des atomes a un impact très visible sur l'énergie potentielle. Ce terme énergétique n'apporte pas beaucoup d'information pour faire la distinction entre les phases SmA_1 et SmA_d .

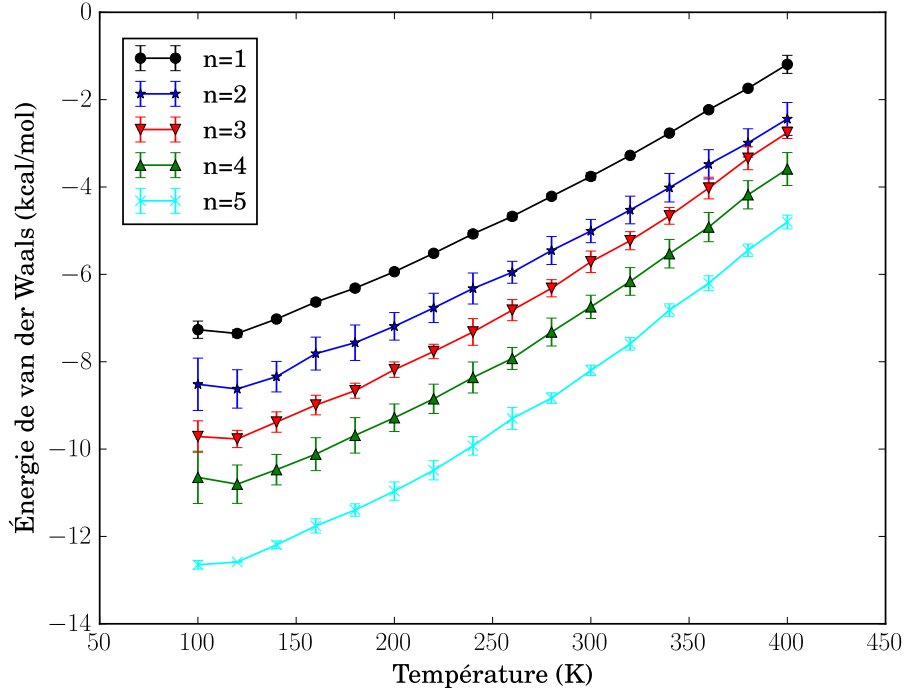


Figure 35 Énergie de van der Waals pour le projet 1.

3.2.4 Énergies de Coulomb

L'énergie de Coulomb à courte portée en fonction de la température, moyennée pour les configurations parallèles et anti-parallèles, est montrée à la figure 36. Contrairement à l'énergie de van der Waals, ce terme énergétique ne varie pas beaucoup avec la température. La dépendance en distance de l'énergie potentielle de Coulomb étant en $\frac{1}{r}$, il est normal que les variations dans les distances entre particules soient moins visibles que pour l'énergie potentielle de van der Waals qui est en $-\frac{1}{r^6}$. De plus, contrairement aux deux termes énergétiques vus précédemment, nous observons cette fois une nette différence entre $n = 1$ et $n = 2, 3, 4$ et 5 .

L'énergie de Coulomb à longue portée en fonction de la température, moyennée pour les configurations parallèles et antiparallèles, est montrée à la figure 37. Encore une fois, cette énergie varie peu avec la température pour les mêmes raisons que précédemment et on peut observer une différence entre $n = 1$ et $n = 2, 3, 4, 5$.

Les figures 36 et 37 confirment que les deux contributions de l'énergie potentielle de Coulomb

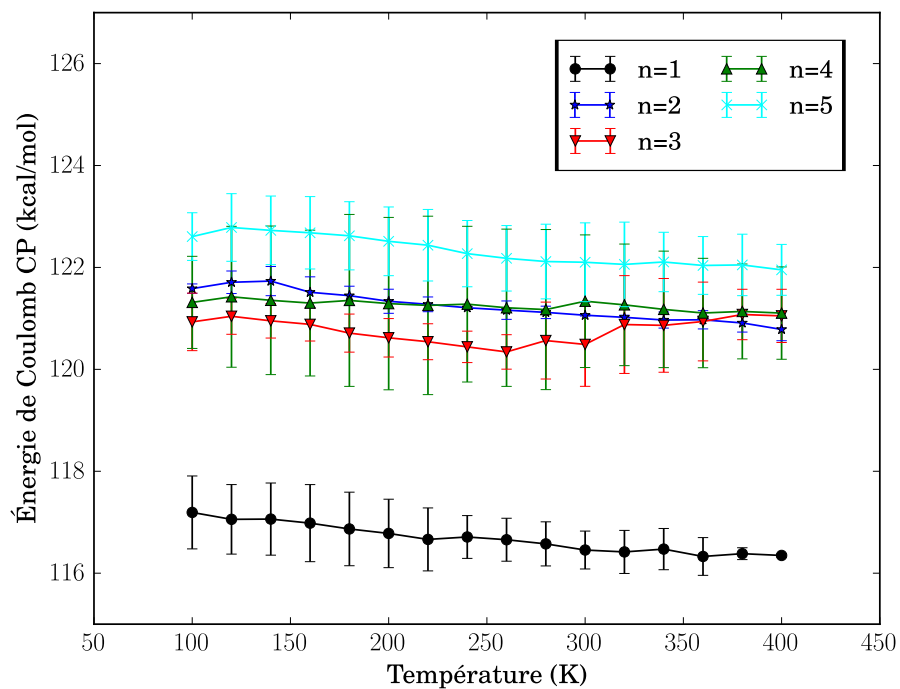


Figure 36 Énergie de Coulomb à courte portée pour le projet 1, moyennée sur les configurations parallèles et anti-parallèles.

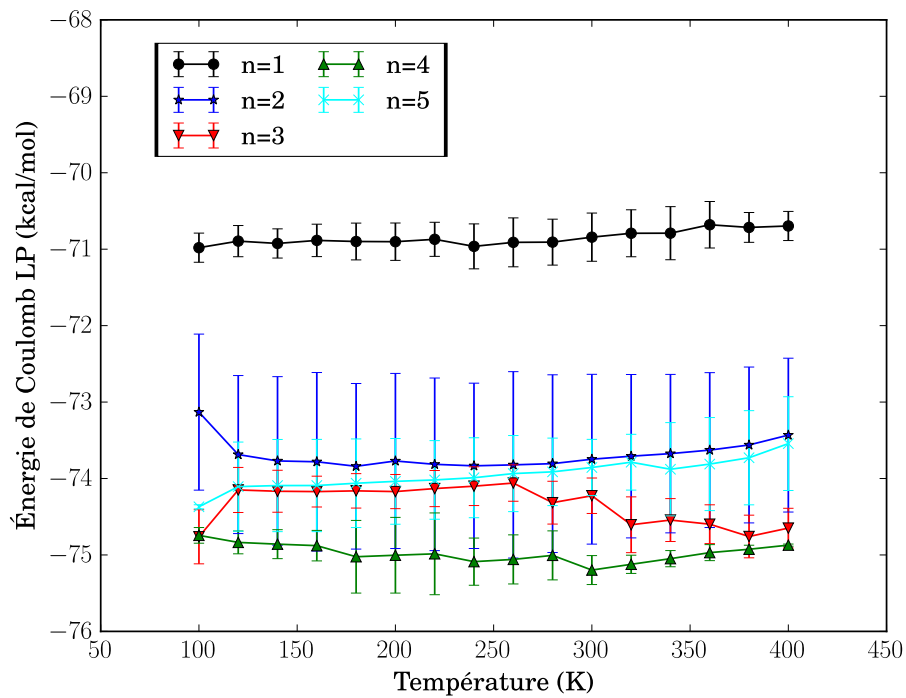


Figure 37 Énergie de Coulomb à longue portée pour le projet 1, moyennée sur les configurations parallèles et anti-parallèles.

peuvent effectivement servir de base pour différencier les deux mésophases SmA_d et SmA_1 , puisque le mésogène qui diffère expérimentalement ($n = 1$) montre aussi un comportement différent au travers de ce terme énergétique.

Les mésophases SmA_1 et SmA_d étant caractérisées par l'organisation relative des mésogènes, il s'agit maintenant de faire le lien entre les deux contributions de l'énergie potentielle de Coulomb et les distances entre les mésogènes. Pour se faire, un balayage des dimensions de la cellule de simulation est effectué. Cette procédure est assez similaire à la procédure utilisée pour atteindre l'équilibre mécanique (section 2.4.3). Elle consiste à prendre les configurations initiales utilisées comme point de départ des dynamiques, et à faire varier les dimensions de la cellule de simulation. D'une part, les dimensions x et y de la cellule sont augmentées, en laissant la dimension z constante. D'autre part, la dimension z est augmentée, en laissant x et y constants. À chaque variation, les coordonnées atomiques sont optimisées. En faisant varier les dimensions x et y simultanément, nous faisons varier les distances inter-moléculaires. De même, en faisant varier la dimension z , nous faisons varier la distance entre les couches smectiques. Ainsi, en suivant la variation des contributions de l'énergie potentielle de Coulomb à chaque étape, nous avons accès à l'effet qu'ont les changements dans les distances inter-moléculaires et inter-couches sur ce terme énergétique. Pour chaque balayage, on procède à 200 étapes, chacune correspondant à une variation de 0.01 \AA . Cela correspond au total à une variation de 2 \AA pour chaque dimension. Étant donnée que les variations maximales observées pendant les montées en température ne dépassent pas 1.5 \AA pour chaque dimension, la variation totale de 2 \AA pour la balayage est justifiée. Connaissant la forme du potentiel du Coulomb, on s'attend à ce que l'énergie potentielle tende vers zéro quand la distance entre les mésogènes augmente.

La variation de la contribution à courte portée de l'énergie potentielle de Coulomb en fonction de la taille des dimensions x et y de la cellule de simulation est montrée à la figure 38. Pour toutes les longueurs de chaînes n , la tendance est la même. La contribution CP de l'énergie de Coulomb diminue quand les molécules s'éloignent les unes des autres.

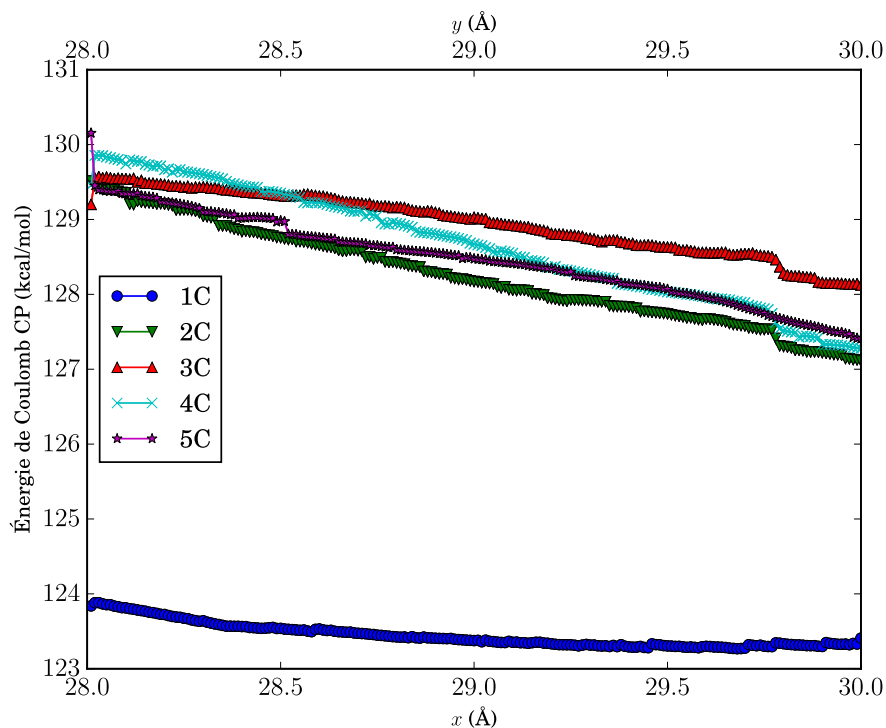


Figure 38 Relation entre l'énergie potentielle de Coulomb à courte portée et les dimensions x et y de la cellule de simulation.

La variation pour la contribution à LP est montrée aux figures 39 et 40 pour $n = 1$ et $n = 2$ respectivement. Les tendances étant les mêmes pour les autres longueurs de chaînes, les graphiques se trouvent en annexe. De même que pour la contribution à CP, la contribution à LP tend vers zéro quand les mésogènes appartenant à des couches différentes s'éloignent.

Ce balayage des dimensions de la cellule de simulation nous confirme que plus les mésogènes sont éloignés les uns des autres, plus l'énergie potentielle de Coulomb tend vers zéro, qu'elle soit attractive (négative) ou répulsive (positive).

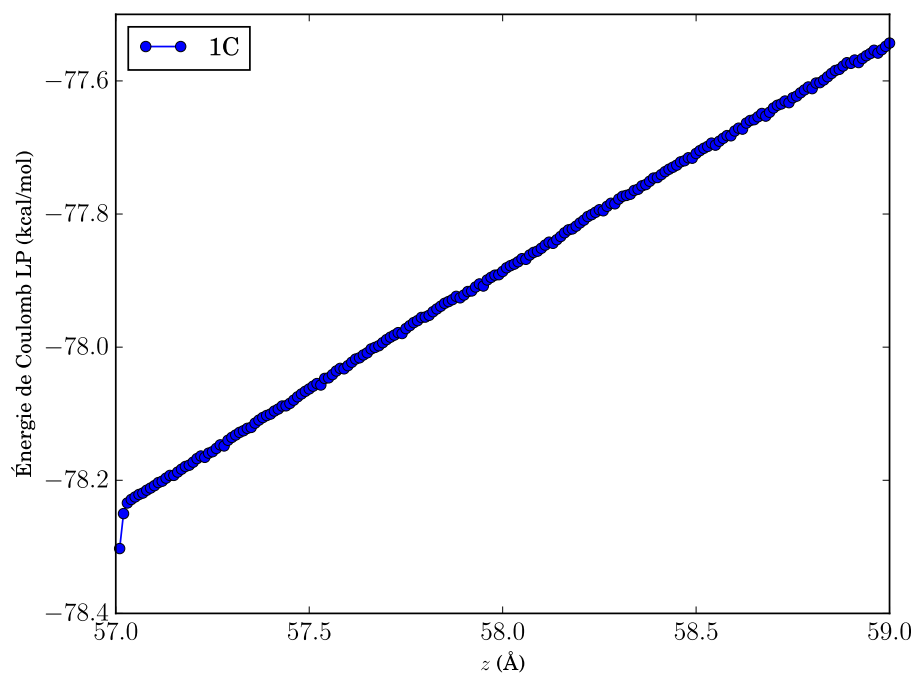


Figure 39 Relation entre l'énergie potentielle de Coulomb à longue portée et les dimension z de la cellule de simulation pour $n = 1$.

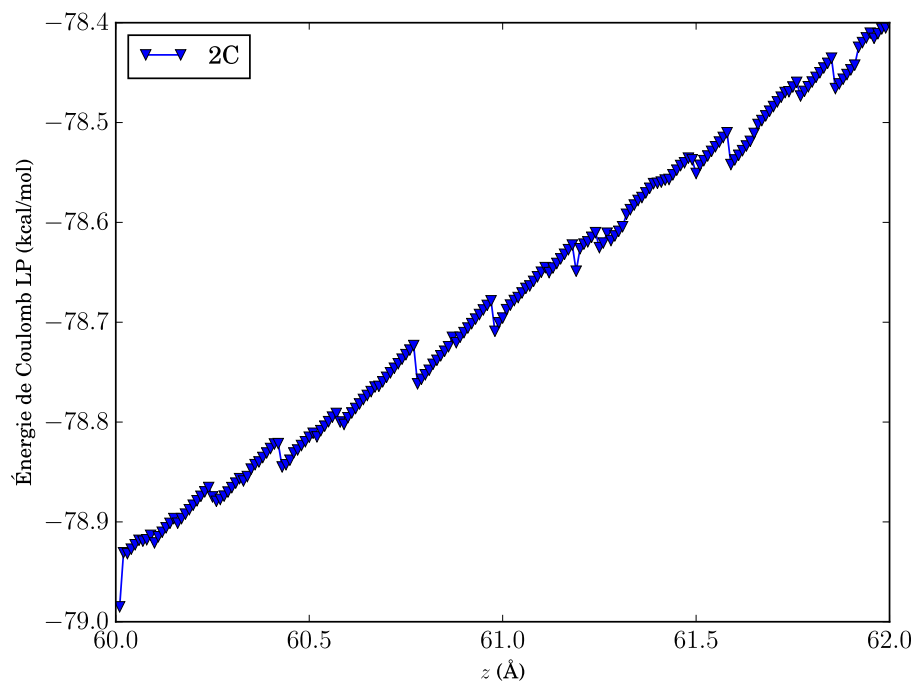


Figure 40 Relation entre l'énergie potentielle de Coulomb à longue portée et les dimension z de la cellule de simulation pour $n = 2$.

3.2.5 Discussion

Du point de vue expérimental, seuls les mésogènes avec $n = 1$ présentent la phase SmA_d , phase où les interactions dipôles permanents - dipôles permanents sont prédominantes (20). Or, il se trouve que ces interactions sont à plus longue portée que les autres interactions comme la dispersion ou les interactions dipôles permanents - dipôles induits. Cela suggère que la distance caractéristique entre les mésogènes au sein des couches smectiques est plus grande pour $n = 1$ que pour les autres longueurs de chaîne. De la même façon que l'espacement entre les couches smectiques est déterminée par diffraction des rayons X (figures 14 et 29), on peut déterminer la distance moyenne entre les mésogènes appartenant à la même couche smectique expérimentalement. Cette distance est déterminée à l'aide du pic de diffraction à grands angles sur lequel une distribution gaussienne est ajustée. Le maximum de cette distribution correspond à la distance moyenne. La figure 41 montre les distances moyennes obtenues avec cette méthode pour chaque longueur de chaîne n . On constate

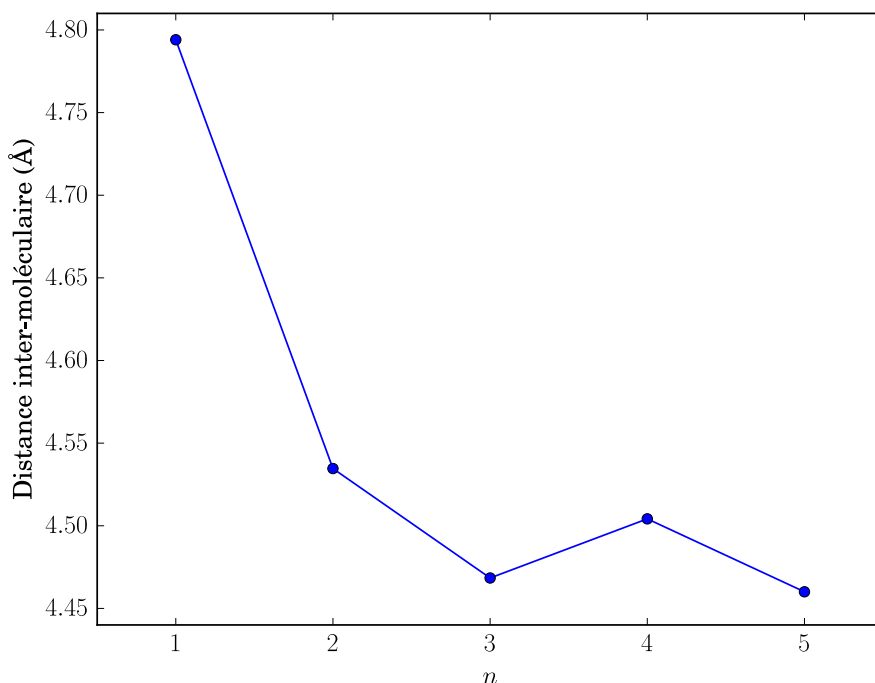


Figure 41 Distances inter-moléculaire expérimentales au sein des couches smectiques.

bien que la distance moyenne entre les mésogènes appartenant à une même couche smectique est plus grande pour $n = 1$ que pour les autres n .

Pour résumer, voici ce que les données expérimentales nous révèlent :

- pour $n = 1$, les couches smectiques sont plus éloignées les unes des autres par rapport à ce qu'elles seraient si elles suivaient la tendance décrite par $n = 2, 3, 4, 5$ (figures 14 et 29) ;
- pour $n = 1$, les mésogènes au sein d'une même couche smectique sont plus éloignés les uns des autres (figure 41).

Par simulation, on trouve que :

- pour $n = 1$, la contribution à CP de l'énergie potentielle de Coulomb est plus proche de zéro (figure 36), ce qui correspond à des distances entre les mésogènes plus grandes au sein d'une même couche smectique (figure 38).
- pour $n = 1$, la contribution à LP de l'énergie potentielle de Coulomb est plus proche de zéro (figure 37), ce qui correspond à des couches smectiques plus éloignées les unes des autres (figures 39 et 40).

On voit donc que pour $n = 1$, les données de simulation concordent avec les résultats expérimentaux de la mésophase SmA_d ; à savoir des mésogènes plus éloignés les uns des autres au sein d'une même couche et des couches smectiques plus éloignées les unes des autres. Les caractéristiques expérimentales d'une phase SmA_d sont retrouvées en analysant les termes énergétiques coulombiens issus de la simulation. La figure 42 donne un résumé de ces explications.

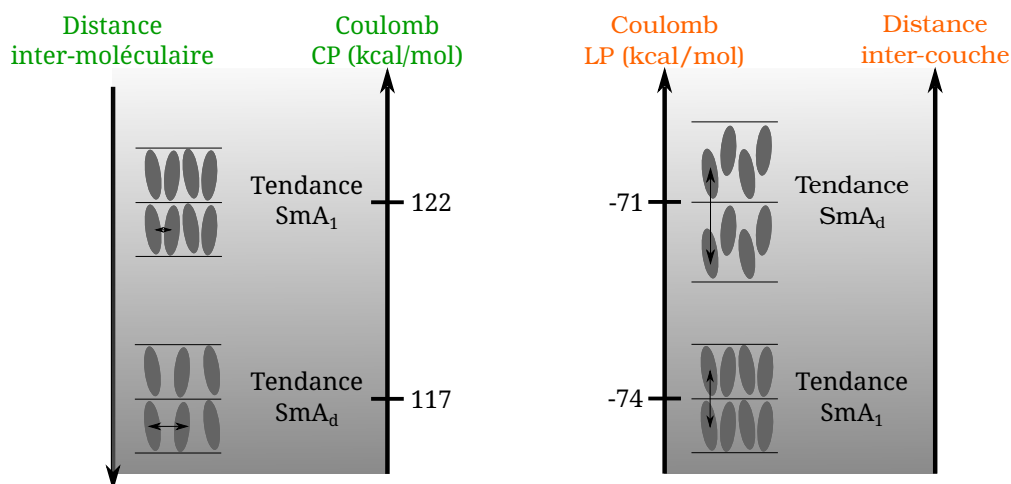


Figure 42 Récapitulatif des résultats pour le projet 1.

Pour l'analyse des résultats de simulation, nous avons basé notre raisonnement sur les contributions à courte et longue portées de l'énergie potentielle de Coulomb pour tirer des conclusions sur les distances relatives entre les mésogènes. Un des avantages de la simulation consiste justement à avoir accès à des détails moléculaires, tel que la distance moyenne entre des molécules. Étant donné que nous avons les coordonnées atomiques à chaque étape de la trajectoire, nous pouvons directement calculer les distances entre les molécules au sein des couches smectiques et entre les couches smectiques.

Pour la distance entre les mésogènes appartenant aux même couches, nous avons procédé de la manière suivante : pour chaque molécule i dans une couche smectique donnée, la molécule voisine la plus proche est recherchée. La distance entre ces deux molécules est enregistrée, et la recherche de la molécule voisine la plus proche est répétée pour toutes les autres molécules appartenant à la même couche. Cette procédure est ensuite répétée pour les autres couches smectiques. La distance minimale moyenne est calculée à partir des distances minimales pour chaque paire de molécule dans chaque couche. La figure 43 montre cette distance en fonction de la longueur de la chaîne alkyle (n) pour une trajectoire équilibrée à 100 K.

Comme on peut le voir sur cette figure par le biais des écart types, la distribution des distances minimums est assez large. Cependant, la molécule voisine la plus proche est en moyenne plus éloignée pour les mésogènes avec un seul atome de carbone dans la chaîne alkyle. Ce résultat va dans le sens des conclusions tirées en considérant les énergies de Coulomb à courte portée.

Pour calculer la distance entre les couches smectiques, la composante z du centre de masse des mésogènes est considérée. Cette composante est choisie car les mésogènes pointent dans cette direction à l'intérieur de la cellule de simulation. La distance entre chacun de ces points sur l'axe z est calculée et reportée en fonction de la position sur l'axe. Cette procédure donne trois pics d'amplitude décroissante correspondants aux trois couches smectiques, comme montré à la figure 44. L'amplitude du pic autour de $z = 0$ est la plus forte car pour les trois couches smectiques, la distance qui sépare les mésogènes dans la dimension z est proche de 0. Les deux autres pics autour de $z = 21$

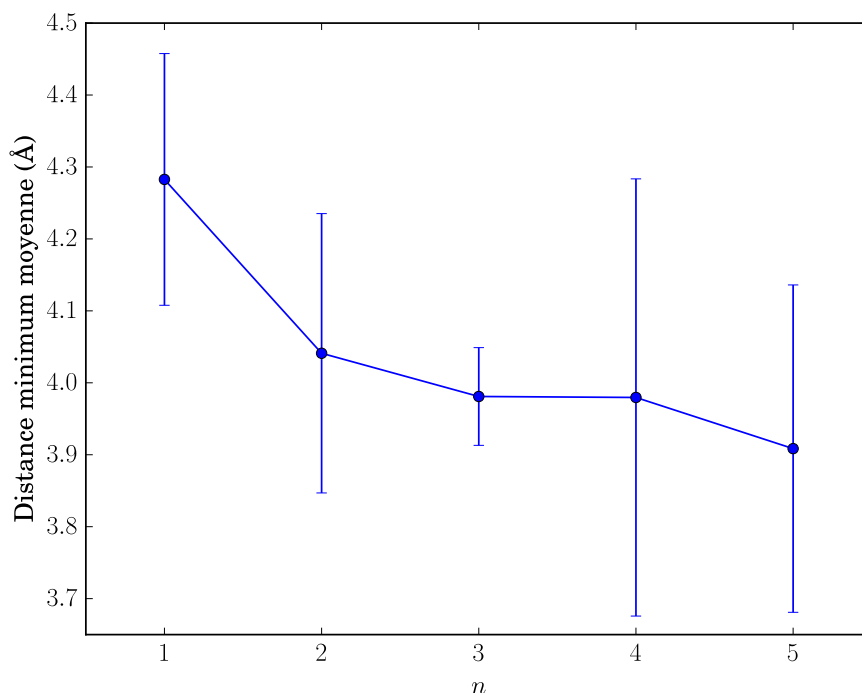


Figure 43 Distance minimum moyenne entre une molécule de référence et sa plus proche voisine au sein d'une même couche smectique pour une trajectoire équilibrée à 100 K.

et $z = 42$ correspondent approximativement à deux tiers et un tiers de l'amplitude du pic maximal respectivement. En effet pour chaque couche, il y a deux autres couches distantes d'environ 21 \AA et seulement une couche distante d'environ 42 \AA puisque les cellules de simulation contiennent trois couches smectiques. Trois gaussiennes sont ajustées sur ces données et les distances moyennes entre chaque couche sont obtenues par différence entre les centres de chaque gaussienne.

Les distances entre les couches pour chaque longueur de chaîne sont montrées à la figure 45. Pour chaque n , ces distances sont normalisées avec la longueur du plus petit mésogène ($n = 1$). Cette normalisation a pour but de compenser le fait que l'on compare des distances entre les couches pour des molécules qui n'ont pas la même taille. En effet, il est normal que les mésogènes avec $n = 5$ forment des couches plus grandes que les mésogènes avec $n = 1$, puisque que les molécules elles-mêmes sont plus longues. Pour éliminer de la contribution de la taille des molécules à la taille de la couche smectique, les distances sont donc normalisées par rapport à la taille de la plus petite molécule.

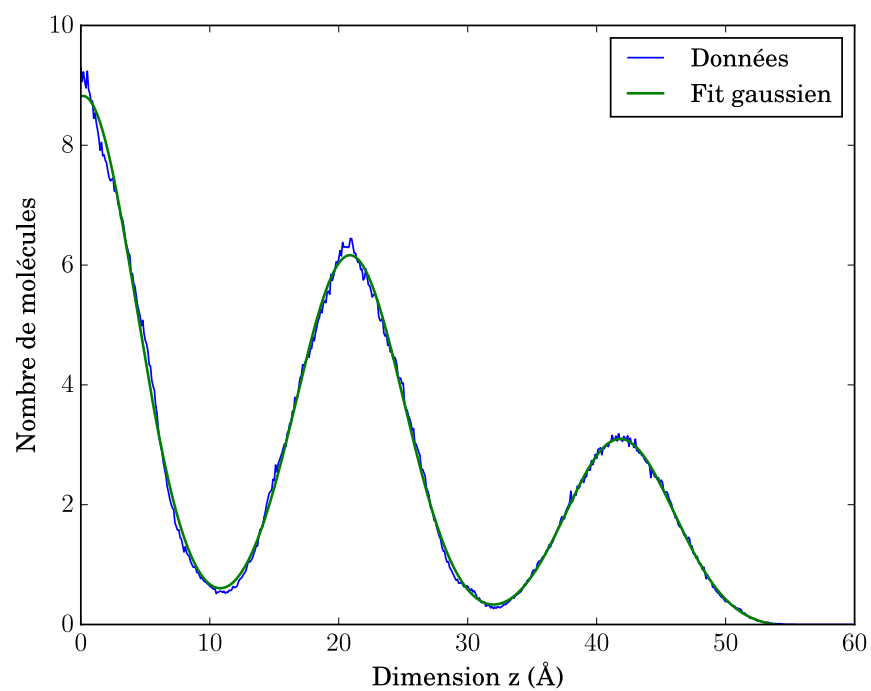


Figure 44 Exemple de la procédure utilisée pour déterminer l'espacement entre les couches smectiques, pour $n = 3$ à 100 K.

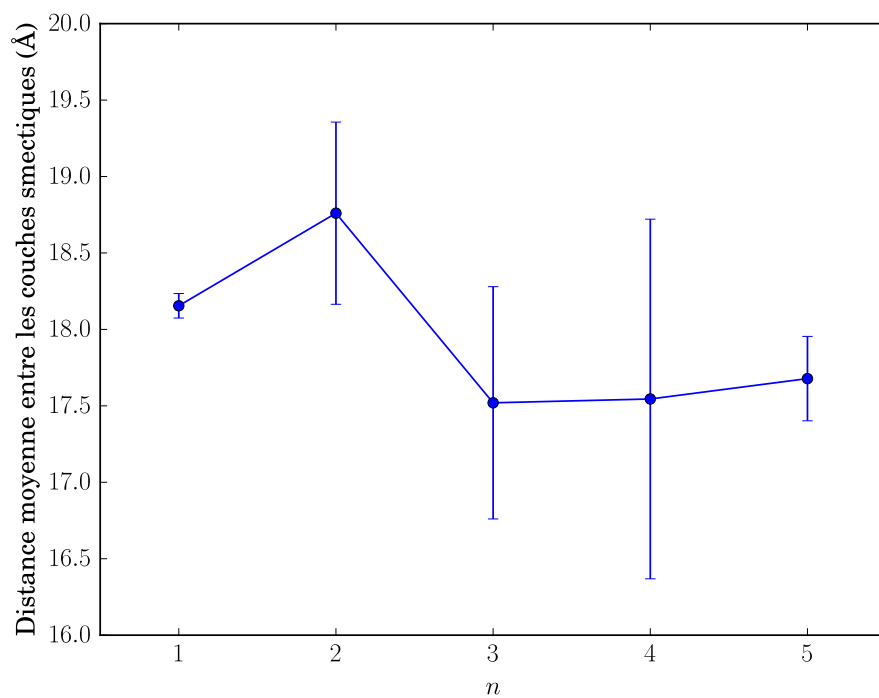


Figure 45 Distances moyennes normalisées entre les molécules appartenant à différentes couches smectiques en fonction de n .

Pour $n = 1$, les couches smectiques sont en moyenne plus grandes que pour $n = 3, 4, 5$, mais les mésogènes avec $n = 2$ forment des couches plus grandes que les mésogènes avec $n = 1$. Or, avec la contribution à longue portée de l'énergie potentielle de Coulomb, nous avons conclu que les couches smectiques étaient plus éloignées pour $n = 1$. Cette contradiction peut s'expliquer par le fait que la contribution à LP inclut aussi les interactions entre les mésogènes appartenant à une même couche mais séparés par plus de 10 \AA . Nous avons vu que les mésogènes sont en moyenne plus éloignés les uns des autres au sein d'une même couche pour $n = 1$ (fig. 43). Cela a un impact sur la contribution à longue portée qui devient plus faible du fait de cette distance plus grande en moyenne au sein d'une même couche. Il est donc possible d'observer une contribution à LP de l'énergie potentielle de Coulomb relativement plus faible pour un mésogène par rapport à un autre même si les couches smectiques ne sont pas plus éloignées les unes des autres. C'est probablement ce qui arrive dans notre cas pour $n = 1$. Cela constitue sans doute le principal point faible du modèle d'interprétation employé. Comme une relation directe entre la contribution LP et la taille des couches smectiques ne peut pas être déduite des données de simulation, aucune discussion ne sera faite sur la corrélation entre ce terme énergétique et l'augmentation linéaire de la taille des couches observée aux figures 14 et 29.

3.3 Projet 2

Dans le projet 2, nous nous intéressons non pas à l'existence d'une mésophase spécifique, mais à la stabilité thermique de la phase SmA en fonction de la longueur d'une chaîne alkoxy. Comme dans la littérature, lorsque de plus amples précisions ne sont pas apportées quant à la nature de la phase SmA, il s'agit de la SmA₁.

En plus d'étudier la stabilité thermique de la phase SmA, nous nous penchons ici sur des mésogènes non-conventionnels. En effet, ces mésogènes sont formés via une liaison halogène entre deux constituants non-mésogéniques eux-mêmes, à savoir le pentaïodofluorobenzène et un alkoxystilbazole de

longueur de chaîne alkoxy variable (figure 46). Ce phénomène purement électrostatique ne peut pas être représenté directement en mécanique moléculaire. L'astuce consiste à ajouter un atome fictif sur l'atome d'iode, pour représenter la zone de potentiel électrostatique responsable de la liaison halogène. Cet atome fictif, appelé pseudo-atome ou extra-point positif selon les auteurs (42, 43), porte une charge positive, a des constantes de force très élevées pour l'empêcher de bouger, des paramètres de van der Waals nuls, ainsi qu'une masse nulle. Il s'agit donc simplement d'un point de l'espace portant une charge positive, se trouvant à une position constante par rapport à la position de l'atome d'iode. Des paramètres de pseudo-atome pour le champ de forces OPLS-AA ont déjà été publiés et sont donc utilisés pour ce projet (44).

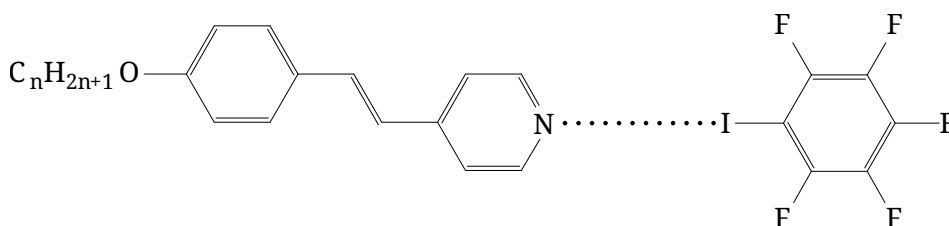


Figure 46 Molécules étudiées dans le cadre du projet 2. $n = 8, 10, 12$.

Expérimentalement, des atomes de fluor sont placés sur le iodobenzène car ceux-ci sont très électro-attracteurs et permettent d'augmenter considérablement la force de la liaison halogène en augmentant la zone de potentiel électrostatique positive sur l'atome d'iode. Du point de vue de la simulation cependant, il n'est pas nécessaire de faire ces substitutions puisque la zone en question est représentée par le pseudo-atome. Les atomes de fluor sont donc remplacés par des atomes d'hydrogène dans les simulations, pour rester cohérent avec les paramètres du pseudo-atome qui ont été dérivés pour le iodobenzène.

La liaison halogène est une liaison hautement directionnelle, c'est-à-dire qu'elle se forme seulement dans un intervalle restreint d'angle (45). Dans nos simulations, pour décider si un lien halogène est formé ou non, des critères de distance et d'angle sont utilisés. Si la distance entre des atomes d'azote et d'iode est inférieure à $3,53 \text{ \AA}$, la somme de leur rayon de van der Waals, et si l'angle formé par les vecteurs CN et NI (figure 47) est compris entre 170 et 180° , alors on considère qu'un

lien halogène est formé.

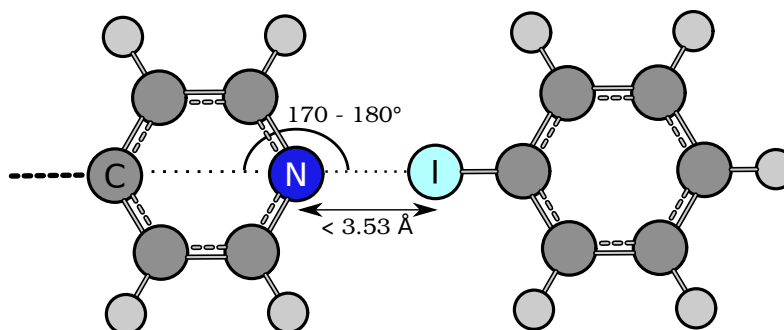


Figure 47 Conditions pour la formation d'une liaison halogène.

Dans la cellule de simulation, les molécules sont placées de manière à ce qu'un lien halogène soit formé entre les donneurs et les accepteurs, le tout formant des couches de type SmA. Avant la montée en température, on s'assure que le pseudo-atome permet de représenter correctement un lien halogène en faisant une dynamique rapide de 0,5 ns après équilibration à 100K avec et sans le pseudo-atome. Une analyse d'angles et de distances est ensuite faite ; les résultats sont montrés à la figure 48. Sur cette figure, chaque point représente un mésogène. Environ 75% des liens tombent dans la zone de lien halogène quand le pseudo-atome est présent, alors qu'aucun lien ne tombe dans cette zone si le pseudo-atome est absent. Cela confirme que celui-ci doit être utilisé afin de représenter correctement la liaison halogène.

Comme montré dans le projet précédent, les énergies liantes sont dépendantes de la taille des molécules seulement et pas de la nature des interaction entre les mésogènes. Dans cette section, ces termes ne sont pas présentés car comme précédemment, ils n'apportent aucune information pertinente.

3.3.1 Énergie de van der Waals

Le comportement de l'énergie de van der Waals lors de la montée en température est montré à la figure 49. Encore une fois, on voit que plus le nombre de groupements CH_2 dans la chaîne alkoxy est élevé, plus l'interaction est forte. Comme dans le projet 1, cette énergie potentielle est attractive

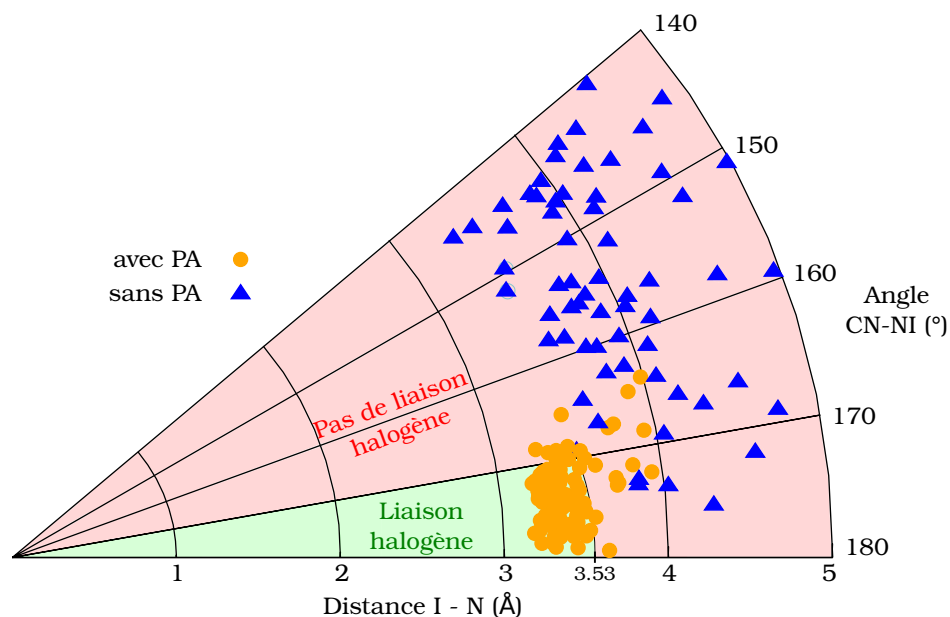


Figure 48 Résultats pour les dynamiques avec et sans pseudo-atome (PA). Chaque point représente un mésogène.

et augmente avec la température. Un fait intéressant à soulever, qui n'apparaît pas sur les courbes du projet 1, est le comportement de l'augmentation de l'énergie en fonction de la température. Pour les trois longueurs de chaîne, un changement de pente apparaît dans la région entre 280 et 320K. Ce changement de pente est corrélé au bris de la liaison halogène entre le donneur et l'accepteur. Les petites molécules de iodobenzène, plus sensibles à l'agitation thermique, commencent à former une couche liquide aux environs de 280 - 300 K. Celles-ci s'éloignant plus facilement les unes des autres, la couche liquide contribue à faire augmenter plus rapidement les interactions de type van der Waals ; ce qui explique le changement de pente observé à la figure 49. Deux images instantanées de la trajectoire à des température de 160K et 300K sont présentées à la figure 50 pour illustrer ces propos.

3.3.2 Énergie de Coulomb courte portée

L'énergie de Coulomb à courte portée est montrée à la figure 51. Cette énergie potentielle demeure assez constante avec la température, et ne montre aucun signe du bris de la liaison halogène, malgré

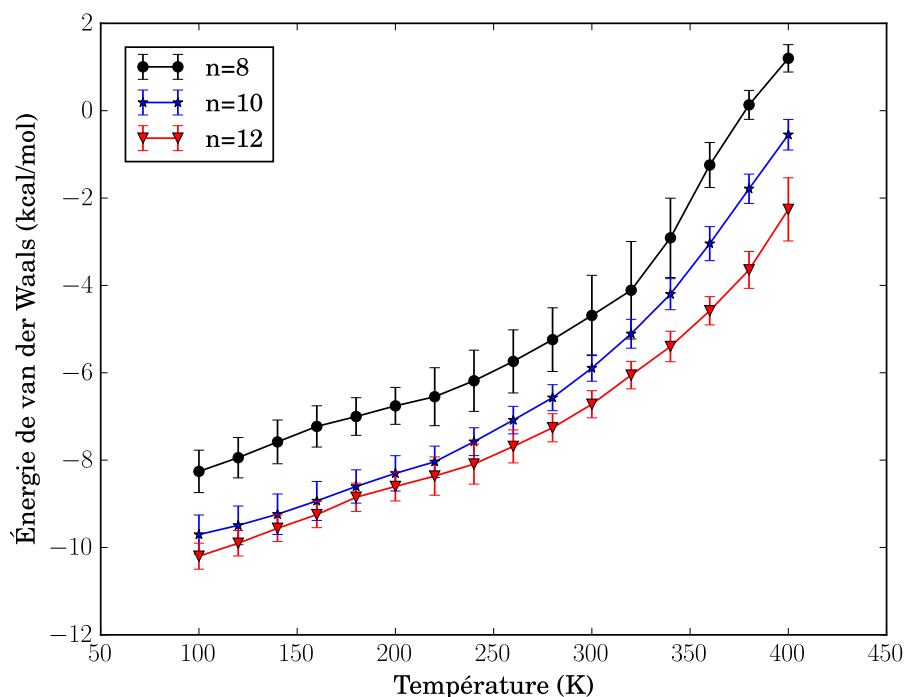


Figure 49 Énergie de van der Waals pour le projet 2

la nature électrostatique de cette interaction. On peut expliquer cette observation par le fait que la distance entre le pseudo-atome et l'atome d'azote de l'alkoxystillbazole ne varie pas énormément, malgré le bris de la liaison halogène. Comme l'interaction de Coulomb varie en $-\frac{1}{r}$, un léger changement dans la distance a peu d'impact sur l'énergie, contrairement aux interactions de type van der Waals.

Le potentiel de Coulomb à courte portée est attractif, contrairement au projet 1. Le mésogène avec $n = 10$, celui qui est stable en SmA sur une plus grande plage de température, est celui qui présente l'énergie la plus basse.

3.3.3 Énergie de Coulomb longue portée

Comme pour le potentiel à courte portée, le potentiel à longue portée est attractif et varie peu avec la température. Encore, une fois, le mésogène avec $n = 10$ présente l'énergie la plus basse. Pour les deux autres mésogènes, l'ordre est inversé par rapport à la contribution de l'énergie de Coulomb à

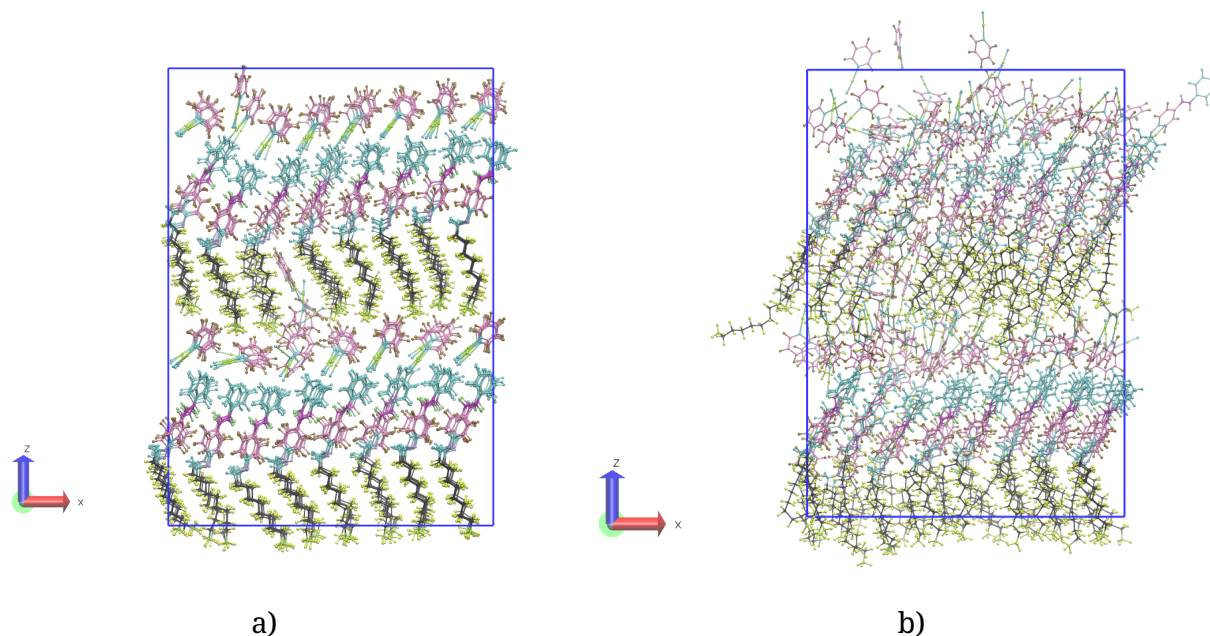


Figure 50 Images instantanées de la trajectoire pour $n = 10$. a) 160K b) 300K

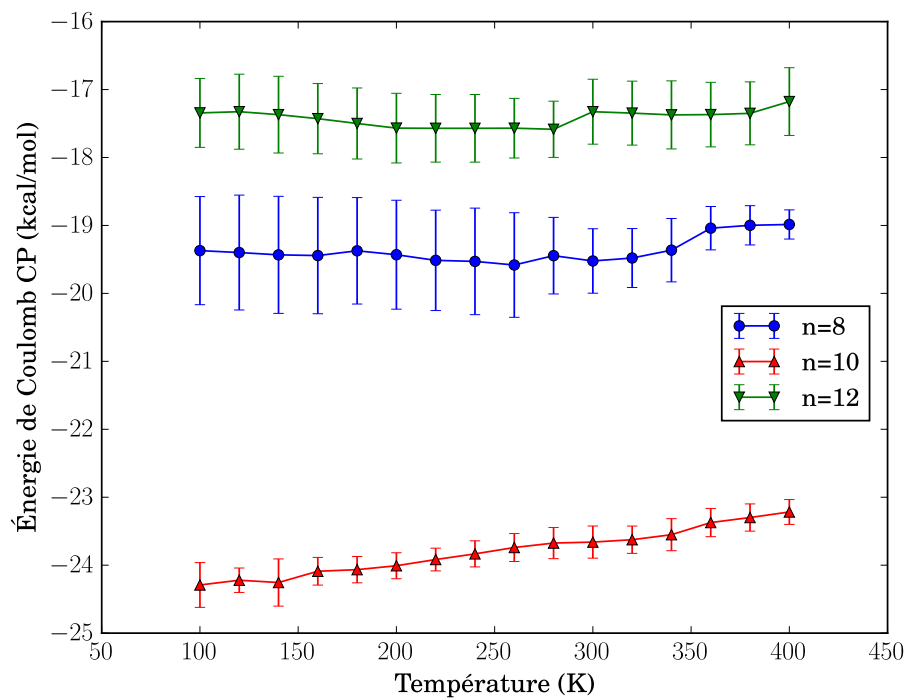


Figure 51 Énergie de Coulomb à courte portée pour le projet 2

courte portée. A courte portée, la molécule avec douze atomes de carbone dans la chaîne alkoxy a l'énergie la moins stabilisante, tandis qu'à longue portée, c'est la molécule avec huit atomes de carbone. Un fait intéressant à noter sur cette figure est la diminution de l'énergie potentielle de

Coulomb à longue portée sur la plage 320-340-360K pour $n = 10$. Cette zone de température correspond expérimentalement à la zone d'existence de la phase SmA (343 - 354K). Les transitions entre les mésophases constituent un sujet intéressant, mais ne sont pas abordées dans cette étude. Cela requiert en effet une caractérisation juste des mésophases par simulation, objet de ce mémoire.

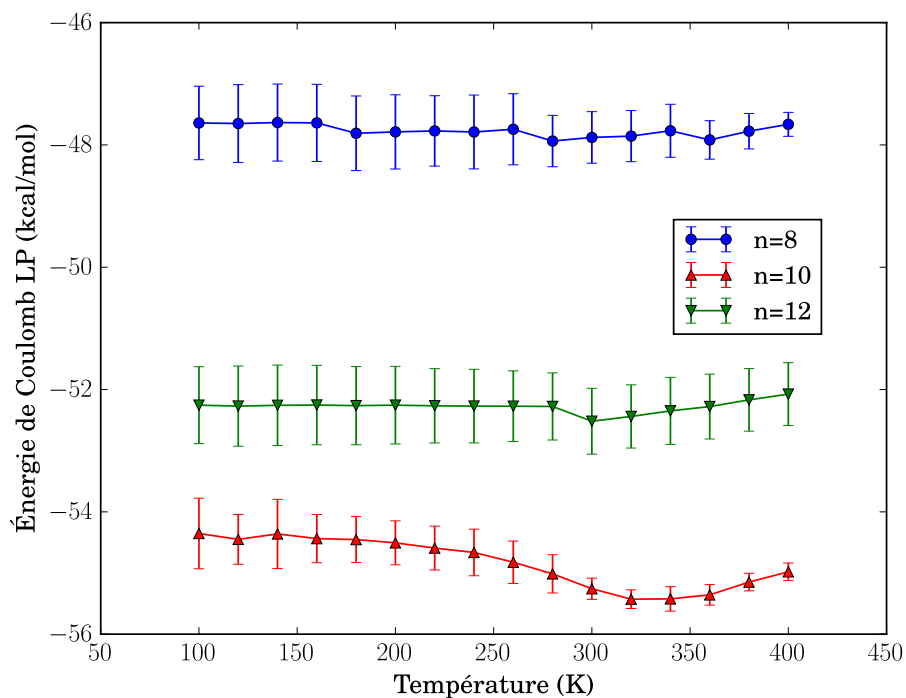


Figure 52 Énergie de Coulomb à longue portée pour le projet 2

3.3.4 Discussion

Pour les deux contributions, les énergies de Coulomb sont négatives, donc attractives. La formation de la phase SmA nécessite plus de cohésion moléculaire à longue portée, comparativement à une phase liquide. C'est ce qui est observé à la figure 52, où le mésogène avec $n = 10$, celui pour lequel la plage de stabilité SmA est la plus grande, est aussi celui qui possède l'énergie à longue portée la plus négative.

La figure 51 montre que l'attraction entre les mésogènes est plus forte à l'intérieur d'une couche pour $n = 10$, ce qui est aussi un pré-requis pour la formation d'une mésophase SmA, comparé à

la phase liquide. On peut en conclure que le mésogène avec $n = 10$ est stable en phase SmA sur une plus grande plage de température par rapport aux deux autres mésogènes car c'est le seul qui remplit au mieux les critères de stabilisation énergétique à courte et à longue portées. Pour $n = 8$, la contribution à longue portée n'est pas suffisante pour stabiliser la mésophase SmA sur une grande plage de température, alors que pour $n = 12$, c'est la contribution à courte portée qui n'est pas assez élevée. Cela est bien mis en évidence quand la somme des deux énergies de Coulomb est faite, où une différence d'environ 10 kcal.mol⁻¹ existe entre d'un côté $n = 8, 12$ et de l'autre $n = 10$ (figure 53).

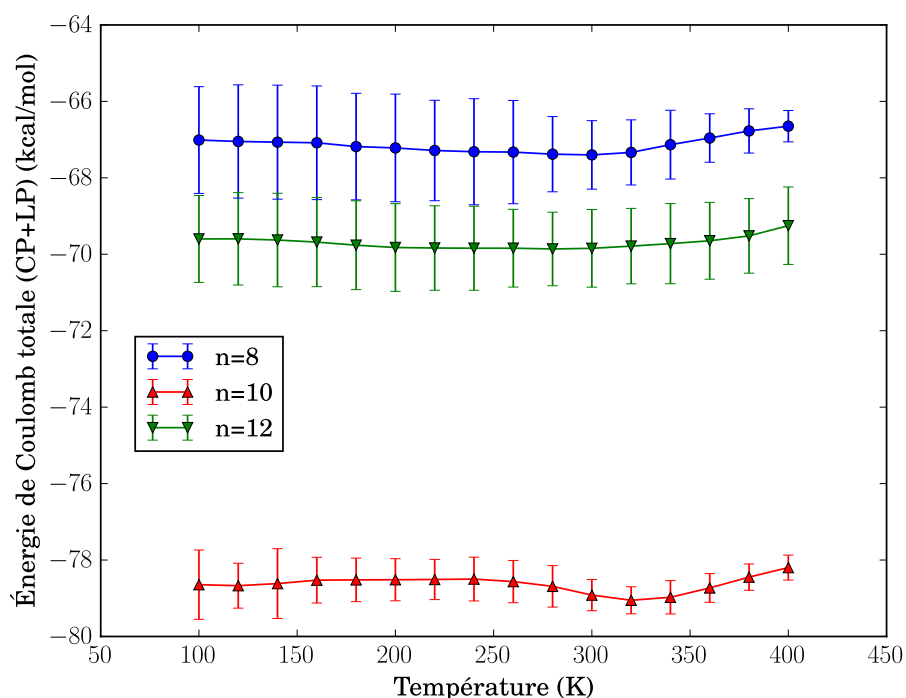


Figure 53 Énergie de Coulomb totale pour le projet 2

3.3.5 Structure des couches smectiques en fonction de la température

L'avantage d'utiliser les énergies non-liantes de Coulomb pour juger de la stabilité thermique d'une mésophase est mis en avant lorsque l'on s'intéresse à la structure des mésophases. Pour les phases SmA, cette structure est caractérisée par l'organisation en couches. On peut, à partir des trajectoires de dynamique, observer une certaine périodicité dans les centres de masse des

molécules qui correspond à cette organisation en couches smectiques, imposée initialement. Cette périodicité est calculée à partir de la composante en \vec{z} des centres de masse des molécules. L'axe \vec{z} est choisi car les mésogènes sont orientés selon cet axe au sein de la cellule de simulation. Si les couches smectiques sont bien définies, tous les mésogènes appartenant à une même couche se trouvent approximativement à la même hauteur sur l'axe \vec{z} . Lorsque le nombre de centre de masse moléculaire est tracé en fonction de la distance sur l'axe \vec{z} , des pics assez étroits sont obtenus, comme sur la figure 54 a). Au contraire, si les mésogènes ne sont plus distribués en couches bien définies, les pics finissent par s'aplatir pour donner une droite avec quelques fluctuations, comme à la figure 54 c).

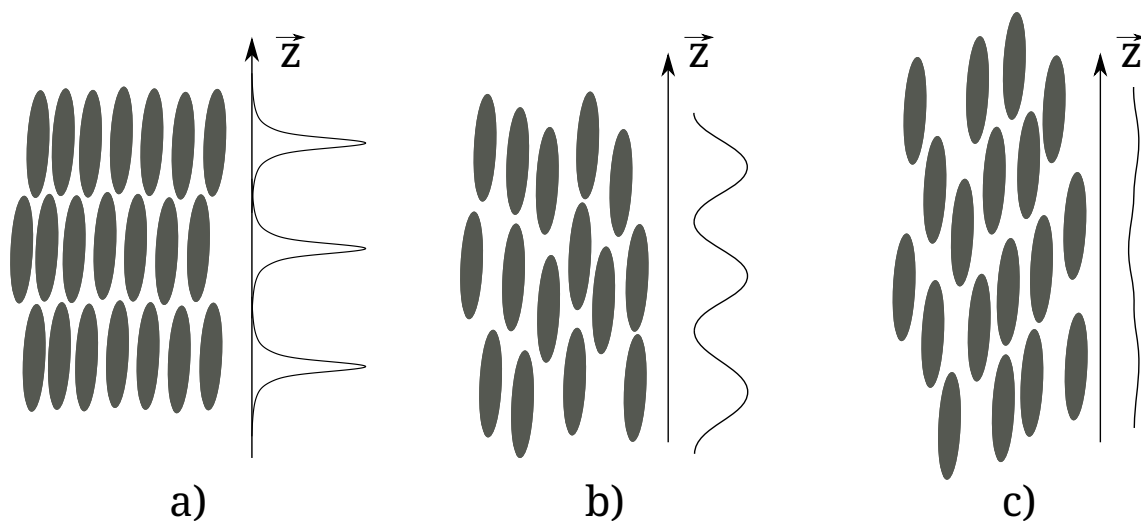


Figure 54 Fonction de distribution radiale en une dimension pour une phase SmA.

Les fonctions de distribution radiale en une dimension pour les trois mésogènes sont présentées aux figures 55, 56 et 57 pour trois températures seulement, par soucis de clarté. Les doubles pics pour $n = 8$ et $n = 12$ et l'épaule pour $n = 10$ s'expliquent par le fait que ces graphiques représentent une moyenne sur six configurations différentes. Quand une ou deux configurations sont légèrement différentes des autres, cela mène à des pics différents. De plus, les fluctuations à 400K pour $n = 8$ et $n = 10$ sont trop petites pour être observées par rapport aux autres températures. Le fait intéressant à relever est le suivant : sur la figure 57, une légère périodicité associée aux couches smectiques est encore observé à 400 K pour le mésogène avec douze atomes de carbone dans la

chaîne alkoxy, contrairement aux deux autres molécules. Expérimentalement, la mésophase SmA apparaît à plus haute température pour ce mésogène en particulier. Rappelons que la différence expérimentale dans les températures de transition est de 3K seulement pour $n = 10$ et $n = 12$ (354K VS 357K respectivement) et on ne cherche pas du tout à reproduire ces températures dans ce mémoire. Cependant, il est intéressant de noter que pour ces molécules, l'arrangement SmA initialement imposé perdure à plus haute température pour le mésogène qui présente la phase SmA à plus haute température expérimentalement.

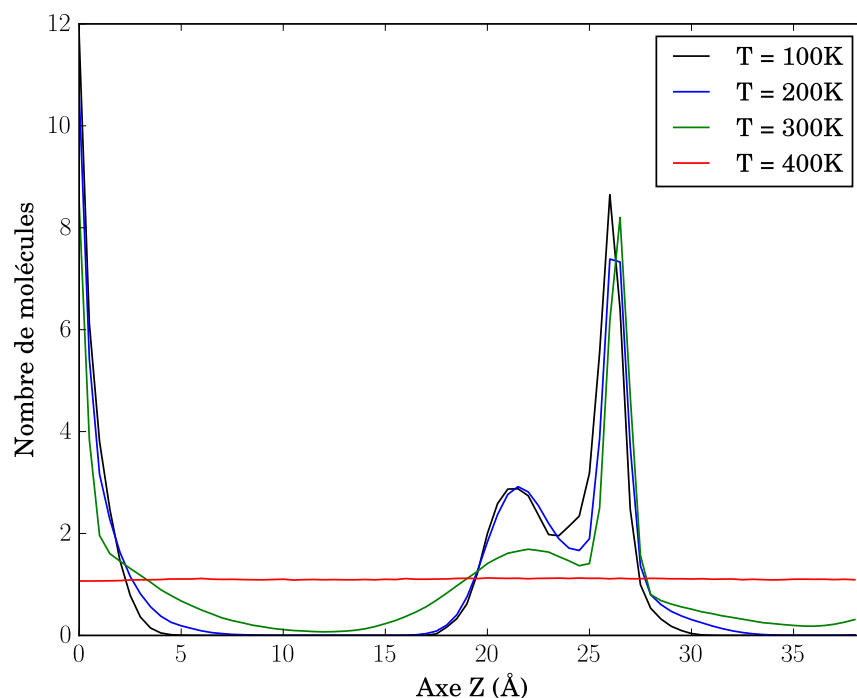


Figure 55 Fonction de distribution radiale en une dimension pour $n = 8$.

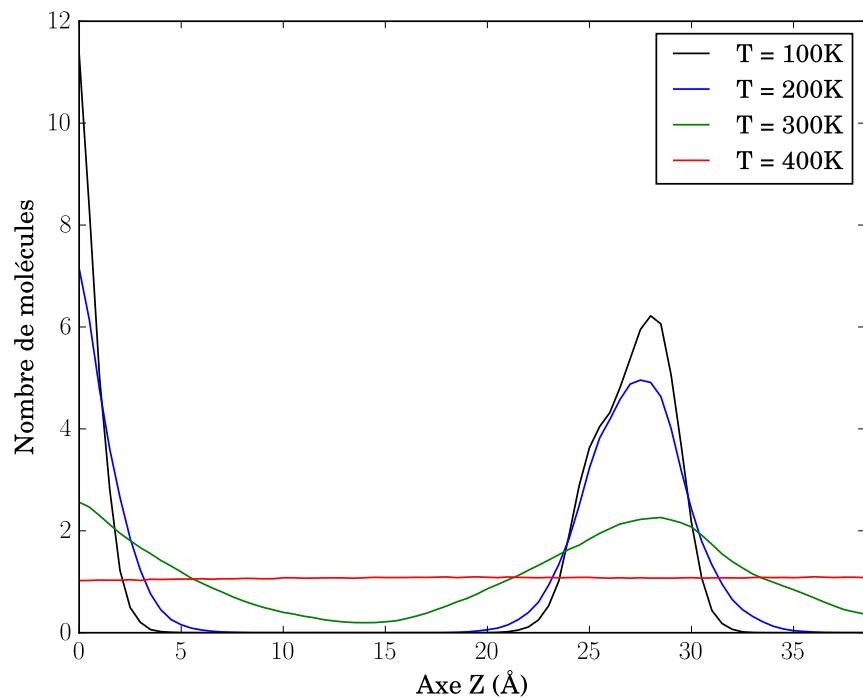


Figure 56 Fonction de distribution radiale en une dimension pour $n = 10$.

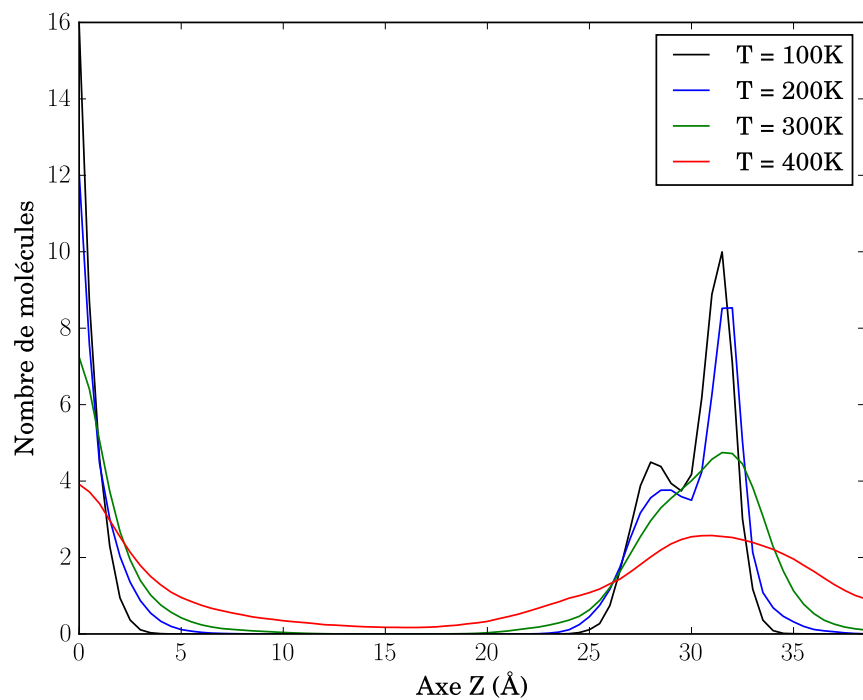


Figure 57 Fonction de distribution radiale en une dimension pour $n = 12$.

Conclusion

Les travaux entrepris dans ce mémoire de maîtrise concernent la simulation atomistique de cristaux liquides. Cet état de la matière est énormément dépendant de la structure des molécules qui le constitue, c'est pourquoi il n'existe pas de règles simples reliant la structure moléculaire des mésogènes et la nature des mésophases. La simulation numérique, ou "expérience sur ordinateur", peut servir de passerelle pour relier ces deux échelles de grandeurs puisqu'elle permet d'obtenir de l'information à l'échelle d'une molécule, chose difficile au laboratoire. L'outil de simulation utilisé est la dynamique moléculaire au niveau atomistique. Dans cette représentation, les atomes formant les mésogènes sont tous représentés explicitement. À l'aide d'un champ de forces, nous pouvons décrire comment ces atomes interagissent ensemble et l'énergie totale est partitionnée en plusieurs termes énergétiques, représentant les différentes interactions définies dans le champ de forces. L'hypothèse que nous avons proposé de vérifier est la suivante : l'interaction électrostatique, représentée par la loi de Coulomb dans le champ de forces, peut être utilisée pour expliquer le polymorphisme expérimental.

Pour tester cette hypothèse, nous avons appliqué un protocole de simulation spécifique à des mésogènes dont le polymorphisme expérimental est connu. Dans le premier projet, la transition entre deux sortes de phases SmA induite par une différence d'un groupement CH_2 seulement a été étudiée. Dans le deuxième projet, nous avons simulé des mésogènes non-conventionnels formés par liaison halogène. La plage de stabilité thermique de ces mésogènes dépend elle aussi de la longueur de la partie flexible des molécules.

En nous appuyant sur les faits expérimentaux, nous avons pu expliquer les résultats obtenus par simulation et montrer que l'énergie de Coulomb, séparée en domaines à longue portée et à courte portée, permet de faire le lien entre le polymorphisme expérimental et les données de simulation. Cela nous permet de croire que la dynamique moléculaire atomistique peut servir comme un outil d'interprétation complémentaire aux règles empiriques pour la synthèse de mésogènes présentant

une mésophase particulière.

Au delà des limites intrinsèques à la simulation atomistique tout atome, il existe des limites liées à l'approche utilisée. La méthode employée permet de trouver des pistes quant aux facteurs moléculaires qui sont à l'origine d'une mésophase spécifique, où d'expliquer une plage de stabilité thermique. Cependant, le caractère qualitatif de l'approche limite pour l'instant son pouvoir prédictif. Celle-ci consiste à comparer des énergies entre elles pour des mésogènes différents et de mettre ces observations en relation avec des polymorphismes connus. Or, lors de ces travaux et des travaux précédents, les énergies pour des mésogènes très différents les uns des autres présentant des mésophases différentes (SmC, SmA, nématique) sont relativement proches les unes des autres. On ne peut donc pas conclure, par exemple, que la phase SmC est caractérisée par une énergie de Coulomb longue portée comprise entre -30 et -10 kcal.mol⁻¹, que la phase SmA se trouve dans l'intervalle -10 et 0 kcal.mol⁻¹, etc. Ce résultat serait souhaitable pour conférer un véritable pouvoir prédictif à la méthode. Le rôle joué par le champ de forces dans le calcul des énergies est évidemment au centre de cette problématique. Toutefois, comme démontré dans le chapitre précédent, les données de simulations peuvent être corrélées aux données expérimentales, ce qui permet une meilleure compréhension des mésophases au niveau de la dynamique locale.

Des travaux futurs pourraient se diriger vers l'étude des potentiels d'interactions de Coulomb comme indicateur de transitions de phases, comme mentionné dans les résultats pour le projet 2. Étant donné qu'un des intérêts du laboratoire se trouve dans l'optique non-linéaire, des méthodes hybrides du genre QM/MM (*Quantum Mechanics / Molecular Mechanics*) seront sûrement employées dans le futur : la dynamique moléculaire servant à générer des trajectoires, les méthodes *ab initio* pour calculer le tenseur d'hyperpolarisabilité (β) dans l'environnement généré par dynamique. Ce genre de calculs, couplés à des mesures expérimentales de susceptibilité électrique d'ordre 2 (χ^2), permettrait sans doute d'aider à établir un lien entre les mondes microscopique et macroscopique dans le but de concevoir de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées.

Annexe A

Paramètres de champ de forces

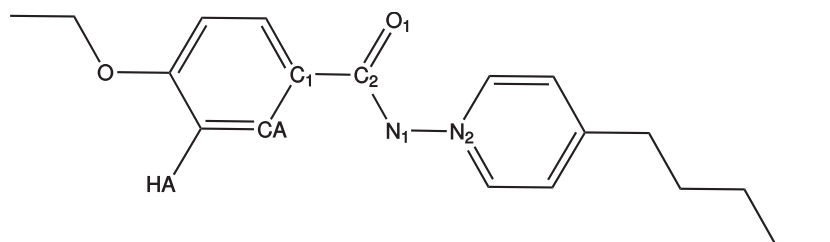


Figure 58 Atomes manquants dans le champ de forces. Les atomes ayant pour indice un chiffre sont les atomes manquants, ceux ayant une lettre sont les atomes déjà existant dans OPLS-AA mais dont certains termes d'interactions manquent.

Termes non covalents

$$E_{\text{vdW}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{q_i q_j}{r}$$

Atomes	σ (nm)	ϵ (kcal.mol ⁻¹)	q(e)
C ₁	0.3550	0.070	-0.115
N ₁	0.3250	0.170	-0.600
N ₂	0.3250	0.170	0.600
O ₁	0.2960	0.210	-0.500
C ₂	0.3760	0.105	0.615
C _A	0.3550	0.070	-0.115
H _A	0.2420	0.030	0.115

Tableau 3 Paramètres non covalents pour les atomes manquants.

Termes de liens

$$E_{\text{liens}} = K(r - r_0)^2$$

Liens	r_0 (nm)	K (kcal.mol ⁻¹ .nm ⁻²)
C ₁ C ₂	0.1500	188.048
C ₂ O ₁	0.1221	448.118
C ₂ N ₁	0.1338	282.767
N ₁ N ₂	0.1394	169.681
N ₂ C _A	0.1331	204.971

Tableau 4 Paramètres de liens pour les atomes manquants.

Termes d'angles

$$E_{\text{angle}} = K(\theta - \theta_0)^2$$

Angles	θ_0 (°)	K (kcal.mol ⁻¹ .° ⁻²)
C ₁ C ₂ O ₁	115.500	70.000
C ₁ C ₂ N ₁	113.335	73.349
C ₂ N ₁ N ₂	112.051	68.989
N ₁ C ₂ O ₁	126.651	79.706
N ₁ N ₂ C _A	116.552	50.155
N ₂ C _A H _A	114.511	41.604

Tableau 5 Paramètres d'angles pour les atomes manquants.

Termes diédraux

$$E_{\text{diédre}} = K_1[1 + \cos(\Phi)] + K_2[1 - \cos(2\Phi)] + K_3[1 + \cos(3\Phi)]$$

Angles diédraux	K ₁ (kcal.mol ⁻¹)	K ₂ (kcal.mol ⁻¹)	K ₃ (kcal.mol ⁻¹)
C ₁ C _A C _A C _A	0.000	7.250	0.000
C ₁ C _A C _A H _A	0.000	7.250	0.000
N ₁ N ₂ C _A H _A	0.000	7.250	0.000
N ₁ N ₂ C _A C _A	0.000	7.250	0.000
N ₂ C _A C _A C _A	0.000	7.250	0.000
N ₂ C _A C _A H _A	0.000	7.250	0.000
N ₁ C ₂ C ₁ C _A	0.000	2.100	0.000
C ₁ C ₂ N ₁ N ₂	-7.903	7.790	-1.325
C ₂ C ₁ C _A C _A	0.000	7.250	0.000
C ₂ N ₁ N ₂ C _A	0.000	-4.269	0.000
O ₁ C ₂ N ₁ N ₂	-7.903	7.790	-1.325
O ₁ C ₂ C ₁ C _A	0.000	2.100	0.000

Tableau 6 Paramètres d'angles diédraux pour les atomes manquants.

Annexe B

Exemple de fichier de champ de forces

Cette annexe décrit une partie d'un fichier de champ de forces, dans le format du programme TINKER (46) qui est celui utilisé dans le présent mémoire.

```
#####  
##                               ##  
##  Atom Type Definitions  ##  
##                               ##  
#####  
  
atom  1 1 F  "Fluoride -CH2-F (UA) "    9 18.998 1  
atom  2 2 C2 "Fluoride -CH2-F (UA) "    6 14.027 2  
atom  3 3 C  "Acetic Acid -COOH (UA) "   6 12.011 3  
atom  4 4 O  "Acetic Acid >C=O (UA) "    8 15.999 1  
atom  5 5 OH "Acetic Acid -OH (UA) "     8 15.999 2
```

...

```
#####  
##                               ##  
##  Van der Waals Parameters  ##  
##                               ##  
#####  
  
vdw  1 2.9400 0.0610  
vdw  2 3.9050 0.1180  
vdw  3 3.7500 0.1050  
vdw  4 2.9600 0.2100  
vdw  5 3.0000 0.1700
```

...

```
#####  
##                               ##
```

```

## Bond Stretching Parameters ##
##                               ##
#####

```

```

bond 1  2 367.00 1.3800
bond 1  3 420.00 1.3570
bond 1 13 367.00 1.3600
bond 1 19 450.00 1.2790
bond 1 25 300.00 0.3000

```

...

Dans la section “Atom Type Definitions”, chaque type d’atome est défini. Un numéro d’identification unique (2^e colonne) lui est attribué, ainsi qu’un numéro de type d’atome (3^e colonne) qui servent à les identifier dans le reste du fichier. On voit qu’une courte description, le numéro atomique, la masse et le nombre de coordination sont aussi indiqués à titre d’information.

Dans la section “Van der Waals Parameters”, on retrouve les numéros d’identification unique de chaque atome, auxquels sont associés les paramètres σ et ϵ . Une section similaire existe pour les charges partielles.

Vient ensuite la section des liens. Pour les paramètres liants, le numéro de type d’atome (3^e colonne dans la section “Atom Type Definitions”) est utilisé pour identifier les atomes. Chaque combinaison d’atomes qui peuvent former un lien est définie. Les constantes de forces (kcal/mol) et les distances d’équilibre (\AA) apparaissent ensuite sur la ligne correspondantes. Des sections similaires existent pour les angles et les angles diédraux.

Bibliographie

- [1] W. L. McMillan. Simple molecular theory of the smectic C phase. *Physical Review A*, 8(4) :1921–1929, 1973.
- [2] A. Wulf. Steric model for the smectic-C phase. *Physical Review A*, 11(1) :365–375, 1975.
- [3] A. S. Govind and N. V. Madhusudana. A molecular theory of smectic C liquid crystals made of rod-like molecules. *European Physical Journal E*, 9(2) :107–126, 2002.
- [4] M.A. Beaudoin. Structure moléculaire et polymorphisme liquide cristallin : synthèse, caractérisation et simulation atomistique de cristaux liquides. Master's thesis, Université de Sherbrooke, 2006.
- [5] R. Vadnais. Origine moléculaire de la phase smectique c : simulation, expérimentation, théorie et philosophie. Master's thesis, Université de Sherbrooke, 2007.
- [6] F. Porzio. *Étude par dynamique moléculaire de cristaux liquides smectiques présentant la phase inclinée SmC. Études d'isomères structuraux et corrélation avec l'expérience*. PhD thesis, Université de Sherbrooke, 2014.
- [7] Oswald P. et Pieranski P. *Les cristaux liquides : concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences*, volume 1. Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [8] Friedel M.G. Les états mésomorphes de la matière. *Annales de Physique*, 18, 1922.
- [9] de Gennes P.G. et Prost J. *The Physics of Liquid Crystals*. 2 edition, 1995.
- [10] Swiss patent no. 532 261.
- [11] Fisch M. R. *Liquid Crystals, Laptop and Life*. Wolrd Scientific Publishing Compagny, 2004.
- [12] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Nist chemistry webbook. Consulté le 17/06/2016.
- [13] <https://www.fishersci.ca>. Fisher scientific. Consulté le 17/06/2016.
- [14] K. J. Gray G. W., Harrison and J. A. Nash. New Family of Nematic Liquid Crystals For Displays. *Electronics Letters*, 9(6) :130–131, 1973.
- [15] Ziomek J. S. Ferraro J. R. *Introductory Group Theory and Its Application to Molecular Structure*. Plenum Press New York, 1969.
- [16] Muccioli L. Olivier Y. and Zannoni C. Quinquephenyl : The simplest rigid-rod-like nematic liquid crystal, or is it ? an atomistic simulation. *ChemPhysChem*, 15(7) :1345–1355, 2014.
- [17] Felice Palermo M., Antonio Pizzirusso, Muccioli L., and Zannoni C. An atomistic description of the nematic and smectic phases of 4-n-octyl-4' cyanobiphenyl (8CB). *Journal of Chemical Physics*, 138(20), 2013.

- [18] R. Dąbrowski. From the discovery of the partially bilayer smectic A phase to blue phases in polar liquid crystals. *Liquid Crystals*, 8292(July) :1–36, 2015.
- [19] Lech Longa and Wim H. De Jeu. Microscopic one-particle description of reentrant behavior in nematic liquid crystals. *Physical Review A*, 26(3) :1632–1647, 1982.
- [20] Prem Patel, Li Chen, and Satyendra Kumar. Phase diagram of a frustrated smectic liquid-crystal system and the absence of the incommensurate A_{i2} phase. *Physical Review E*, 47(4), 1993.
- [21] Fourmigué M. Halogen bonding : Recent advances. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 13(3-4) :36–45, 2009.
- [22] Murray J.S. Politzer P. and Clark T. Halogen bonding : an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(28) :7748, 2010.
- [23] Corradi E. Messina M. T. Amico V., Meille S. V. and Resnati G. Perfluorocarbon-hydrocarbon self-assembling. 1D infinite chain formation driven by nitrogen-iodine interactions [9]. *Journal of the American Chemical Society*, 120(32) :8261–8262, 1998.
- [24] Lange A. Joerger A. C. Wilcken R., Zimmermann M. O. and Boeckler F.M. Principles and Applications of Halogen Bonding in Medicinal Chemistry and Chemical Biology. 2013.
- [25] Hursthouse M. B. Legon A.C. Nguyen H. L., Horton P. N. and Bruce D.W. Halogen bonding : a new interaction for liquid crystal formation. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1) :16–17, 2004.
- [26] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry : Theories and Models*. J. Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [27] William L. Jorgensen, David S. Maxwell, and Julian Tirado-Rives. Development and Testing of the OLPS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(15) :11225–11236, 1996.
- [28] G.W Gray and J.W.G Goodby. *Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures*. Leonard Hill, 1984.
- [29] Loup Verlet. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1) :98 –103, 1967.
- [30] C. C. Bordeianu R. H. Landau, M. J. Paez. *Computational Physics : Problem Solving with Computers. Enlarged eTextBook Python 3rd Edition*. 2007.
- [31] R. Bulirsch J. Stoer. *Introduction to Numerical Analysis*. Springer, 2002.
- [32] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara,

- K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision E.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [33] <http://avogadro.cc>.
- [34] moltemplate.org.
- [35] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14 :33–38, 1996. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>.
- [36] <https://www.python.org>.
- [37] Ira N. Levine. *Physical Chemistry*. McGraw Hill, 6th edition edition, 2009.
- [38] William G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3) :1695–1697, 1985.
- [39] Tom Darden, Darrin York, and Lee Pedersen. Particle mesh Ewald : An Nlog(N) method for Ewald sums in large systems. *The Journal of Chemical Physics*, 98(12) :10089, 1993.
- [40] Abdunour Y. Toukmaji and John a. Board. Ewald summation techniques in perspective : a survey. *Computer Physics Communications*, 95(2-3) :73–92, 1996.
- [41] K. K. Chan, P. S. Pershan, L. B. Sorensen, and F. Hardouin. X-ray studies of transitions between nematic, smectic-A1, -A2, and -Ad phases. *Physical Review A*, 34(2) :1420–1433, 1986.
- [42] Stefano Rendine, Stefano Pieraccini, Alessandra Forni, and Maurizio Sironi. Halogen bonding in ligand–receptor systems in the framework of classical force fields. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 :19508–19516, 2011.
- [43] Mahmoud A A Ibrahim. Molecular mechanical perspective on halogen bonding. *Journal of Molecular Modeling*, 18(10) :4625–4638, 2012.
- [44] William L. Jorgensen and Patric Schyman. Treatment of halogen bonding in the OPLS-AA force field : Application to potent anti-HIV agents. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(10) :3895–3901, 2012.
- [45] Anthony C Legon. The halogen bond : an interim perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 :7736–7747, 2010.
- [46] <http://dasher.wustl.edu/tinker/>.